RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 17 novembre 1907.

F. D'OVIDIO Vicepresidente.

MEMORIE E NOTE
DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Fisica. — *Sulla relazione fra la tensione superficiale e la pressione osmotica.* Nota del Corrispondente A. BATTELLI e del prof. A. STEFANINI.

1. In una nota pubblicata in questi Rendiconti (1) abbiamo cercato di dimostrare, mediante considerazioni teoriche, che, per diluizioni sufficientemente grandi, debbono ritenersi isosmotiche quelle soluzioni che hanno ugual tensione superficiale.

Il prof. Sella pubblica ora (2) alcune osservazioni che, a suo parere, mettono in dubbio la validità di quella dimostrazione. In ciò che segue noi ci proponiamo di far vedere che quelle osservazioni non toccano il nostro ragionamento, il quale, insieme con le conclusioni che ne abbiamo tratto, rimane giusto dentro i limiti di approssimazione che ci siamo imposti nella Nota sopra citata.

La nostra dimostrazione si fonda sopra un'ipotesi contenuta implicitamente nel ragionamento che facemmo, per passare dal caso di due soluzioni separatamente messe a confronto col solvente puro (equazioni 5 e 6 della nostra Nota sopra citata) al caso delle medesime due soluzioni confrontate fra di loro (equazione 7). E tale ipotesi è la seguente: Se in due soluzioni 1, 2, delle quali le superficie libere siano poste sopra uno stesso piano orizzontale, immergiamo due tubi capillari di ugual diametro, e se poniamo

(1) Vol. XVI serie 5ª, 1° sem., pag. 11.
(2) Vol. XVI serie 5ª, 2° sem., pag. 384.

questi due capillari in comunicazione mediante una camera contenente il solo vapore del solvente — com'è indicato nella figura 1 — è possibile, sotto determinate condizioni, disporre le cose in modo, da ottenere l'equilibrio fra le due soluzioni e il vapore che sovrasta i menischi nei capillari.

Ammesso questo, risulta evidente la relazione

$$(1) \qquad p_2 - p_1 = \frac{2d}{\varrho}\left(\frac{\alpha_1}{s_1} - \frac{\alpha_2}{s_2}\right)$$

fra le tensioni di vapore p_1 e p_2 delle due soluzioni, le loro tensioni superficiali α_1, α_2, i loro pesi specifici s_1, s_2, la densità media d del vapore, e il raggio dei due tubi capillari.

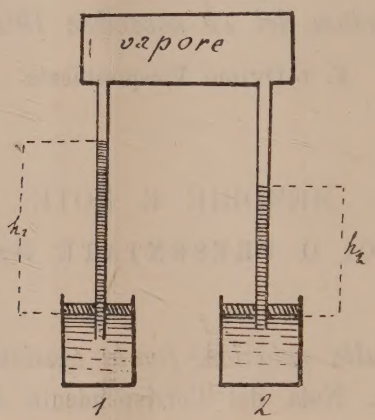


Fig. 1.

Ora il Sella nota che in un sistema così costituito ha luogo l'evaporazione anche delle superficie libere delle soluzioni e che per l'equilibrio è necessario disporre quelle superficie a livello diverso, non sullo stesso piano orizzontale. Perciò la relazione (1) dedotta in questa ipotesi, secondo il Sella, non potrebbe sussistere.

Ma, sebbene non sia esplicitamente notato nella pubblicazione alla quale il prof. Sella si riferisce, è chiaro che la distillazione dalle superficie libere delle due soluzioni è eliminabile con i più semplici artifizî usati nelle trattazioni termodinamiche.

Infatti, per questo basterà togliere le superficie stesse dal contatto con l'ambiente esterno, sia sovrapponendovi un liquido privo di tensione di vapore, sia sovrapponendovi uno stantuffo perfettamente mobile. Facendo così non c'è più da preoccuparsi che dell'evaporazione dai menischi capillari i quali si trovano ad altezze

$$h_1 = \frac{2\alpha_1}{s_1 \varrho}$$

$$h_2 = \frac{2d_2}{s_2 \varrho}$$

dalle superficie dei liquidi in cui sono immersi i tubi; e per ottenere l'equilibrio basterà disporre questi menischi ad altezze diverse, in modo che ciascuno sopporti dal vapore sovrastante quella pressione che gli compete.

Ma le altezze h_1 e h_2 dipendono da ϱ, e la loro differenza può assumere quel valore che più ci piace variando convenientemente il raggio dei tubi. Dunque se la soluzione che si dispone ad un livello più alto ha una tensione di vapore più piccola, noi possiamo mantenere allo stesso livello le superficie esterne e rendere la differenza $h_2 - h_1$ tale, che la colonna di vapore

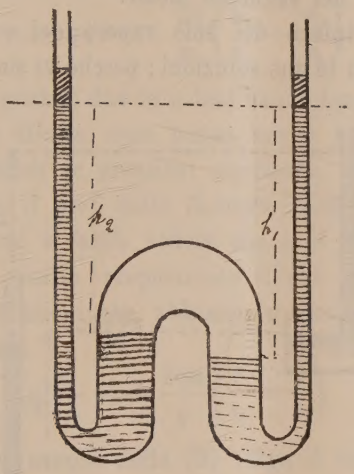


Fig. 2.

che intercede fra i due menischi abbia un peso uguale alla differenza delle tensioni di vapore relative ai due menischi; allora questi sopporteranno ognuno la pressione che è necessaria per l'equilibrio e non vi sarà passaggio di liquido da una soluzione all'altra. Esprimendo che questa condizione è verificata, si trova la relazione (1).

Se, contrariamente a quanto abbiamo supposto qui sopra, il liquido che si dispone a un livello più alto sopporta, nell'equilibrio, una tensione di vapore più grande, basterebbe rifare le stesse considerazioni sopra lo schema della figura 2. Allora i livelli esterni sarebbero disposti ad altezze diverse e i menischi sarebbero posti sullo stesso piano orizzontale. Si intende che in tal caso, per impedire l'evaporazione dei menischi, è necessario sovrapporvi o lo stantuffo ideale o il liquido privo di tensione di vapore, e tale, per di più, che non alteri la tensione superficiale delle due soluzioni. Dunque anche in questo caso si può stabilire una relazione analoga alla (1) e precisamente

$$p_1 - p_2 = \frac{2d}{\varrho}\left(\frac{\alpha_1}{s_1} - \frac{\alpha_2}{s_2}\right).$$

Però in questo caso le tensioni di vapore che compariscono nel primo

membro sono quelle che competono alle superficie piane delle due soluzioni; ossia sono le tensioni di vapore propriamente dette delle due soluzioni. Per avere una formula valevole per i due casi, scriveremo

$$(2) \qquad p_1 - p_2 = \pm \frac{2d}{\varrho}\left(\frac{\alpha_1}{s_1} - \frac{\alpha_2}{s_2}\right).$$

2. Il prof. Sella afferma che, per avere il dislivello a cui si debbono trovare le due superficie dei menischi perchè non avvenga da essi la distillazione, bisogna operare nel seguente modo:

In una camera ripiena del solo vapore del solvente siano due recipienti (fig. 3) contenenti le due soluzioni; perchè vi sia equilibrio, le superficie

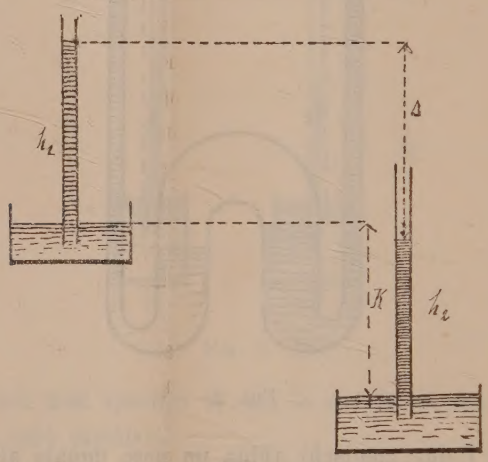


Fig. 3.

delle due soluzioni dovranno trovarsi a un dislivello K, tale, che la differenza delle tensioni di vapore delle due soluzioni sia uguale al peso della colonna di vapore di sezione unitaria e di altezza K. Se poi nei due liquidi si immergono due capillari di ugual diametro, si avranno due ascensioni di altezza h_1 ed h_2 a seconda delle loro coesioni specifiche. Se chiamiamo Δ la differenza fra gli estremi delle superficie nei capillari, nel caso dell'equilibrio, essendo d la densità media del vapore, vale la relazione:

$$\Delta = \frac{p_1 - p_2}{d} - (h_1 - h_2).$$

Tutto ciò sta benissimo, ma non contraddice in nessun modo le nostre osservazioni, che si riferiscono a casi essenzialmente diversi. Del resto è notevole il fatto che anche per questa via si può ritrovare il nostro risultato.

Infatti, Δ dipende dal raggio dei tubi capillari; orbene, prendiamo tubi tali che Δ sia zero. Ciò sarà possibile ogni volta che si tratti di tali soluzioni, che quella che ha un'altezza capillare maggiore abbia anche una tensione di vapore maggiore. Per queste soluzioni si avrà dunque con un raggio conveniente dei tubi capillari

$$p_1 - p_2 = d(h_1 - h_2),$$

ossia l'equazione (1) a cui eravamo arrivati per altra via.

3. Stabilita così la relazione

$$p_1 - p_2 = \pm \frac{2d}{\varrho}\left(\frac{\alpha_1}{s_1} - \frac{\alpha_2}{s_2}\right),$$

abbiamo dimostrato che quando due soluzioni hanno tensioni superficiali uguali e sono sufficientemente diluite, esse hanno anche uguali sensibilmente le tensioni di vapore e quindi le pressioni osmotiche.

Le osservazioni che il prof. Sella fa sopra quest'ultima parte del ragionamento sono giuste, ma è facile vedere che esse sono solamente formali. Infatti, per dimostrare quella proposizione si può ragionare così: consideriamo una coppia di soluzioni che abbiano le tensioni superficiali uguali, $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha$: allora sarà

$$(3) \qquad p_1 - p_2 = \frac{2d\alpha}{\varrho}\left(\frac{1}{s_1} - \frac{1}{s_2}\right)$$

ammesso che per quella coppia nella (2) valga il segno $+$. Ora, diluiamo le due soluzioni mantenendole sempre di ugual tensione superficiale. Per tutte le nuove coppie che così si ottengono ci sarà un particolare valore di ϱ pel quale varrà la relazione (3). Ma procedendo con la diluizione, il binomio $\frac{1}{s_1} - \frac{1}{s_2}$ diventa sempre più piccolo e tende verso zero. Insieme con esso tenderà verso zero la differenza fra le due tensioni di vapore, quando si ammetta che al diminuire del valore $\left(\frac{1}{s_1} - \frac{1}{s_2}\right)$ non diminuisce con uguale rapidità il valore di ϱ.

Noi faremo tale ipotesi, la verità della quale sarà provata dalla concordanza fra le risultanze sperimentali e quelle teoriche.

Posto ciò, le soluzioni potranno sempre ridursi tali da avere sensibilmente la stessa tensione di vapore o relativamente a menischi capillari di ugual curvatura, o relativamente a superfici piane. Però, secondo le ipotesi sopra ammesse, si vede subito che se due soluzioni hanno uguale tensione di vapore rispetto a due menischi capillari di ugual curvatura, esse hanno ugual tensione di vapore anche rispetto alle superficie piane.

Quindi abbiamo ancor sempre la conclusione generale che, se due soluzioni hanno ugual tensione superficiale e sono sufficientemente diluite, esse hanno anche ugual tensione di vapore e quindi ugual pressione osmotica.

Cristallografia. — *Determinazione degli indici principali di rifrazione di un cristallo mediante i piani di polarizzazione* [1]. Nota del Corrispondente C. Viola.

Questo metodo è conosciuto e anche impiegato per la determinazione dell'indice di rifrazione nei corpi isotropi, mentre nei cristalli è negletto. Eppure esso può rendere utili servizi oggi che il polarimetro a penombra è reso molto sensibile.

Mi permetto in primo luogo di richiamare alla memoria questo metodo, come è applicato nei corpi isotropi, indi tratterò dei cristalli.

Chiamando con i l'angolo di incidenza di un raggio luminoso monocromatico proveniente da un mezzo isotropo (il vuoto, l'aria ecc.), il quale incida su un piano riflettente di un secondo mezzo isotropo, e con r l'angolo di rifrazione di quel raggio tra il primo e il secondo mezzo, si avrà, come è noto

$$i_* + r_* = 90°,$$

quando i_* è l'angolo di polarizzazione. Con questa relazione è trovato r_* e quindi l'indice di rifrazione n da $n \operatorname{sen} r_* = \operatorname{sen} i_*$. Non è affatto indispensabile ricorrere all'angolo di polarizzazione per avere il suo corrispondente angolo di rifrazione. Si può anzi con più efficacia, e direi con più semplicità ed esattezza, assumere un qualsiasi valore dell'angolo di incidenza i diverso da i_*, tenendo conto del grado di polarizzazione, il rapporto costante di Fresnel, fra la tangente dell'angolo ϱ che il piano di polarizzazione del raggio riflesso fa con il piano di incidenza, e la tangente dell'angolo ε che il corrispondente piano di polarizzazione del raggio incidente fa con lo stesso piano di incidenza, e preso nello stesso senso:

$$(1) \qquad -K = \frac{\operatorname{tag} \varrho}{\operatorname{tag} \varepsilon} = -\frac{\cos(i+r)}{\cos(i-r)}.$$

Si assume a piacere l'angolo ε, e si determina con un polarimetro sensibile a penombra l'angolo ϱ. Per avere il grado di polarizzazione, la costante K, per qualsiasi valore di i, si scelgono varie coppie di ϱ e ε, e si fa la media aritmetica dei vari valori di K così ottenuti e affetti di errore. Risolta la (1), dà

$$(2) \qquad \operatorname{tag} i \operatorname{tag} r = \frac{1-K}{1+K};$$

da cui risulterà r e quindi l'indice n, $n \operatorname{sen} r = \operatorname{sen} i$.

[1] Lavoro eseguito nel Gabinetto di mineralogia della R. Università di Parma.

Questo modo semplice e direi elegante di determinare l'indice di rifrazione di un corpo isotropo con la sola riflessione, e basato sulla nota relazione (1) di Fresnel, può trovare applicazione nei cristalli a uno o a due assi ottici.

Per dimostrare questo, dovremo ricorrere alle leggi, che reggono il fenomeno della riflessione su piani riflettenti dei cristalli immersi in mezzi isotropi. Queste leggi passano, come è noto, sotto il nome di Mac Cullagh (1). È necessario che noi le esponiamo, sia pure brevemente, prima di passare alle conseguenze utili al nostro scopo.

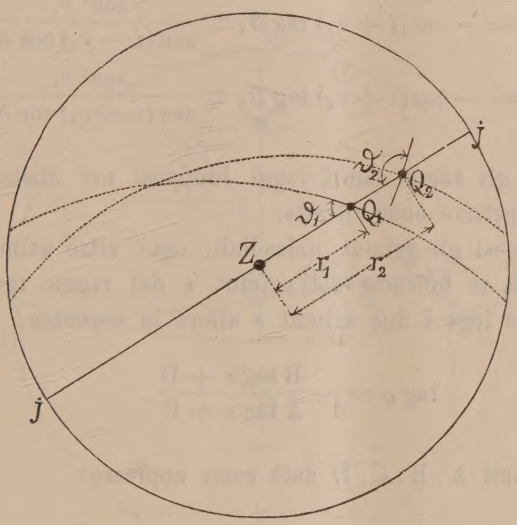


Fig. 1.

Sia ancora i l'angolo di incidenza e di riflessione su un piano riflettente di un cristallo in contatto con un mezzo isotropo rispetto al quale si vuol conoscere gli indici di rifrazione del cristallo. Siano r_1 e r_2 (fig. 1) (2) i due angoli di rifrazione corrispondenti, ai quali si riferiscono due piani di polarizzazione facenti con il piano di incidenza jj i rispettivi angoli ϑ_1 e ϑ_2. Si continui a chiamare con ϱ l'angolo di polarizzazione del raggio riflesso e con ε quello del raggio incidente rispetto allo stesso piano di incidenza e preso nello stesso senso.

(1) F. Neumann, Berliner Akademie, Abhandlg., 1835, pag. 144; Mac Cullagh. *On the Laws of cristalline Reflexion and Refraction*, Dublin, Trans. 18 (1837), pag. 51; A. Cornu, *Recherches sur la Réflexion cristalline*, Ann. Chim. et Phys., Paris, 1867, pag. 283; F. Pockels, *Lehrb. d. Kristalloptik*, 1906, pag. 185.

(2) Nella figura 1, Z è il polo del piano riflettente, Q_1 il polo di un'onda rifratta, Q_2 quello dell'altra ed jj rappresenta il piano di incidenza.

Mac Cullagh ha dimostrato che esistono due speciali valori dell'angolo ε, quali ε_1 e ε_2, corrispondenti a due speciali valori dell'angolo ϱ, quali ϱ_1 e ϱ_2, per cui il secondo raggio rifratto (r_2) o rispettivamente il primo (r_1) è di intensità nulla, e li ha denominati *azimuti uniradiali*. Le espressioni di essi nella elegante forma data da F. Pockels [1], sono le seguenti:

$$(3)\quad \begin{cases} \operatorname{tag}\varepsilon_1 = \cos(i - r_1)\operatorname{tag}\vartheta_1 \pm \dfrac{\operatorname{sen}^2 r_1}{\operatorname{sen}(i + r_1)\cos\vartheta_1}\operatorname{tag}\tau_1\,, \\ \operatorname{tag}\varepsilon_2 = \cos(i - r_2)\operatorname{tag}\vartheta_2 \pm \dfrac{\operatorname{sen}^2 r_2}{\operatorname{sen}(i + r_2)\cos\vartheta_2}\operatorname{tag}\tau_2\,, \\ \operatorname{tag}\varrho_1 = -\cos(i + r_1)\operatorname{tag}\vartheta_1 \pm \dfrac{\operatorname{sen}^2 r_1}{\operatorname{sen}(i - r_1)\cos\vartheta_1}\operatorname{tag}\tau_1\,, \\ \operatorname{tag}\varrho_2 = -\cos(i + r_2)\operatorname{tag}\vartheta_2 \pm \dfrac{\operatorname{sen}^2 r_2}{\operatorname{sen}(i - r_2)\cos\vartheta_2}\operatorname{tag}\tau_2\,; \end{cases}$$

essendo τ_1 e τ_2 gli angoli che i raggi luminosi nel cristallo fanno con le normali alle rispettive onde rifratte.

Conosciuti così gli azimut uniradiali, ogni altro azimut ϱ è determinabile facilmente in funzione dell'azimut ε del raggio incidente. La funzione lineare che lega i due azimut è allora la seguente:

$$(4)\qquad \operatorname{tag}\varrho = -\frac{B\operatorname{tag}\varepsilon + D}{A\operatorname{tag}\varepsilon + C}\,,$$

essendo le costanti A . B , C , D date come appresso:

$$(5)\quad \begin{cases} A = M - N\,;\ B = N\operatorname{tag}\varrho_1 - M\operatorname{tag}\varrho_2\,;\ C = -M\operatorname{tag}\varepsilon_1 + N\operatorname{tag}\varepsilon_2\,; \\ D = M\operatorname{tag}\varepsilon_1\operatorname{tag}\varrho_2 - N\operatorname{tag}\varepsilon_2\operatorname{tag}\varrho_1\,; \\ M = \dfrac{\operatorname{sen}(i + r_1)}{\operatorname{sen}(i + r_2)}\,;\ N = \dfrac{\operatorname{sen}(i - r_1)}{\operatorname{sen}(i - r_2)}\ [2]\,. \end{cases}$$

Incidentalmente sia ricordato che la relazione (4) esprime che l'intersezione dei due piani corrispondenti di polarizzazione, l'uno del raggio incidente, l'altro del raggio riflesso, descrive una superficie conica di secondo grado, la quale contiene ancora i due raggi incidente e riflesso.

Anche fra corpo isotropo e cristallo esiste l'angolo di polarizzazione i_* quando $\varrho_1 = \varrho_2 = \varrho_*$ per qualsiasi valore di ε. Ma non avvenendo la polarizzazione del raggio riflesso nel piano di incidenza come nei corpi isotropi, si suol chiamare l'angolo ϱ_* la *deviazione polarizzatrice*.

L'angolo di polarizzazione soddisfa alla condizione che il raggio riflesso è normale a una retta, la quale è l'intersezione di due piani *polari*; e come

[1] F. Pockels, op. cit., pag. 185; A. Cornu, op. cit., pag. 328.
[2] F. Pockels, op. cit., pag. 151; A. Cornu, op. cit., pag. 335.

piano polare si intende, secondo Mac Cullagh, un piano normale al piano di polarizzazione della rispettiva onda rifratta e facente, nel più dei casi, un piccolo angolo con il raggio e la normale all'onda (1).

Si comprende da ciò che non si potrà sempre ricorrere all'angolo di polarizzazione per determinare gli indici di rifrazione del cristallo, poichè vi sono incognite che esso non è in grado di risolvere. Ma vi sono d'altro canto certe posizioni dell'onda rifratta, facili a riconoscersi, che possono dare completamente la chiave del problema. Dovremo quindi ricercare questi artificî, ma converrà considerare a parte i cristalli a un asse ottico e i cristalli a due binormali (assi ottici).

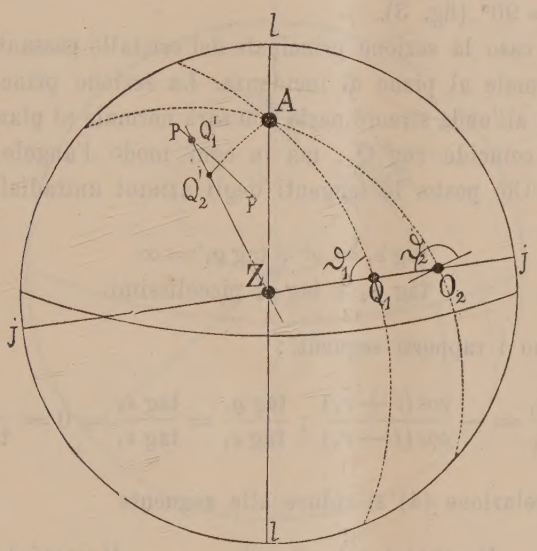


Fig 2.

Cristalli a un asse ottico (fig. 2) (2). — In questi cristalli essendo uno dei due raggi rifratti sempre ordinario, sarà $\tau_1 = 0$; onde i due azimut uniradiali di Mac Cullagh saranno dati così:

$$(6)\quad \begin{cases} \operatorname{tag}\varepsilon_1 = \cos(i - r_1)\operatorname{tag}\vartheta_1\,, \\ \operatorname{tag}\varrho_1 = -\cos(i + r_1)\operatorname{tag}\vartheta_1\,, \\ \operatorname{tag}\varepsilon_2 = \cos(i - r_2)\operatorname{tag}\vartheta_2 \pm \dfrac{\operatorname{sen}^2 r_2}{\operatorname{sen}(i + r_2)\cos\vartheta_2}\operatorname{tag}\tau_2\,, \\ \operatorname{tag}\varrho_2 = -\cos(i + r_2)\operatorname{tag}\vartheta_2 \pm \dfrac{\operatorname{sen}^2 r_2}{\operatorname{sen}(i + r_2)\cos\vartheta_2}\operatorname{tag}\tau_2\,; \end{cases}$$

(1) F. Pockels, op. cit., pag. 188 e 189.

(2) Nella figura 2, A è il polo dell'asse ottico, Z il polo del piano riflettente, Q_1 il polo del raggio ordinario e Q_2 il polo dell'onda straordinaria, jj è il piano d'incidenza.

dove si assumerà il segno + quando l'indice ordinario o è maggiore dell'indice principale e, e il segno — viceversa.

Le posizioni speciali dell'onde rifratte, che dovremo considerare nei cristalli a un asse ottico, sono date dalle condizioni seguenti:

1) $\vartheta_1 = 90°$;

2) $\vartheta_1 = 0$, $\vartheta_2 = 90°$;

3) Le onde rifratte sono normali all'asse ottico;

4) L'angolo di polarizzazione i_* è tale, che il piano polare dell'onda straordinaria passa per il raggio ordinario.

E passiamo ad esaminare uno a uno questi singoli casi speciali.

1) $\vartheta_1 = 90°$ (fig. 3).

In questo caso la sezione principale del cristallo passante per il raggio ordinario è normale al piano di incidenza. La sezione principale che passa per la normale all'ondà straordinaria non sarà normale al piano di incidenza, poichè Q_1 non coincide con Q_2, ma in ogni modo l'angolo ϑ_2 sarà molto vicino a 180°. Ciò posto, le tangenti degli azimut uniradiali saranno:

$$\operatorname{tag} \varepsilon_1 = \infty \ , \ \operatorname{tag} \varrho_1 = \infty$$
$$\operatorname{tag} \varepsilon_2 \text{ e } \operatorname{tag} \varrho_2 \text{ piccolissimi.}$$

Inoltre si hanno i rapporti seguenti:

$$\frac{\operatorname{tag} \varrho_1}{\operatorname{tag} \varepsilon_1} = -\frac{\cos(i + r_1)}{\cos(i - r_1)} \ ; \ \frac{\operatorname{tag} \varrho_2}{\operatorname{tag} \varepsilon_1} = \frac{\operatorname{tag} \varepsilon_2}{\operatorname{tag} \varepsilon_1} = 0 = \frac{A}{\operatorname{tag} \varepsilon_1} .$$

Ciò posto, la relazione (4) si riduce alla seguente

$$(4_a) \quad \operatorname{tag} \varrho = -\frac{N}{M}\frac{\cos(i + r_1)}{\cos(i - r_1)} \operatorname{tag} \varepsilon - \operatorname{tag} \varrho_2 + \frac{N}{M}\frac{\cos(i + r_1)}{\cos(i - r_1)} \operatorname{tag} \varepsilon_2 .$$

Siamo liberi di assumere a piacere l'angolo ε e quindi anche molto grande la sua tangente. Non è all'opposto nel nostro arbitrio l'angolo ϱ, il quale è dipendente da i e r. Per esempio, allorquando $i = i_*$ l'angolo ϱ diviene la deviazione polarizzatrice ϱ_* qualunque sia ε. Ma possiamo dare all'angolo di incidenza i un valore distante da i_* sicchè la $\operatorname{tag} \varrho$ sia grande quando lo è $\operatorname{tag} \varepsilon$. Allora di fronte ad esse i membri che contengono $\operatorname{tag} \varrho_2$ e $\operatorname{tag} \varepsilon_2$ nella (4_a) sono piccolissimi e trascurabili. Si raggiungerà perciò una sufficiente approssimazione, scrivendo semplicemente:

$$(7) \qquad \frac{\operatorname{tag} \varrho}{\operatorname{tag} \varepsilon} = -\frac{N}{M}\frac{\cos(i + r_1)}{\cos(i - r_1)} = -K_1 \text{ (costante)};$$

intendendo che questa costante di polarizzazione dovrà essere determinata in base a grandi valori di $\operatorname{tag} \varrho$ e $\operatorname{tag} \varepsilon$ e per corrispondenti valori dell'angolo di incidenza i.

Introducendo quivi per M ed N i loro valori dati dalle (5), avremo:

$$(7_a) \qquad \frac{\operatorname{sen}(i+r_2)}{\operatorname{sen}(i-r_2)} \cdot \frac{\operatorname{sen}(i-r_1)}{\operatorname{sen}(i+r_1)} \frac{\cos(i+r_1)}{\cos(i-r_1)} = K_1$$

ossia

$$(8) \qquad \frac{\operatorname{sen}(i+r_2)}{\operatorname{sen}(i-r_2)} = K_1 \frac{\operatorname{tag}(i+r_1)}{\operatorname{tag}(i-r_1)} .$$

Quivi si trovano due angoli di rifrazione r_2 e r_1.

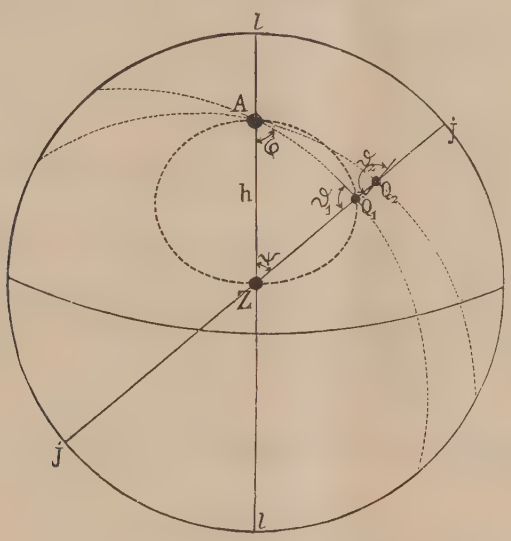


Fig. 3.

Se fosse dato uno di essi, p. es. r_1, sarebbe determinabile facilmente l'altro r_2. L'esattezza di r_2 a parità di condizioni dipende da quella di K_1, cioè dalla costante di polarizzazione, la quale, come si è detto, va determinata per grandi valori di ϱ e ε. Anche qui la costante K_1 potrà risultare come la media aritmetica di più determinazioni affette da errore, da aversi per varie coppie di ϱ e ε.

Interessa sapere dove vengono a trovarsi tutti i raggi ordinarî per i quali $\vartheta_1 = 90°$, ovverosia il rapporto $\operatorname{tag}\varrho : \operatorname{tag}\varepsilon =$ costante.

A tale intento sia di nuovo Z il polo del piano riflettente del cristallo, fig. 3, e sia A il polo dell'asse ottico; jj rappresenti ancora un qualsiasi piano di incidenza, e siano Q_1 e Q_2 i poli delle onde ordinaria e straordinaria. Il cerchio massimo passante per A e Q_1, taglierà ad angolo retto il diametro jj, se vuolsi che $\vartheta_1 = 90°$. Il detto cerchio è infatti il luogo di una sezione principale nella quale è polarizzato il raggio ordinario.

Come si vede nella fig. 3, i due angoli φ e ψ, che individuano la posizione di Q_1 sono legati dalla relazione

$$1 = \cos h \operatorname{tag} \varphi \operatorname{tag} \psi \; ; \tag{9}$$

e segue da qui che il raggio ordinario dal polo Q_1 fa parte di una superficie conica di secondo grado nella quale sono contenuti l'asse ottico e la normale del piano riflettente. L'intersezione di questo cono con la sfera fondamentale è nella fig. 3 tracciata a tratti in proiezione stereografica.

Quando l'onda rifratta è normale all'asse ottico, i poli Q_1 e Q_2 cadono in A e si ha $r_1 = r_2 = r_0$; e allora dall'equazione (7_a) risulta

$$\frac{\cos(i_0 + r_0)}{\cos(i_0 - r_0)} = K \text{ epperò } \operatorname{sen} i_0 = o \operatorname{sen} r_0 \tag{10}$$

come pei corpi isotropi.

In questa equazione K è misurato, i_0 può essere noto, e può essere determinata l'incognita r_0.

Si può ricavare un criterio per rendersi conto se l'onda rifratta è normale all'asse ottico.

Infatti, se nell'equazione (7) si sostituisse r_1 in luogo di r_2, si avrebbe

$$\frac{\cos(i + r_1)}{\cos(i - r_1)} \lesseqgtr K_1 \text{ per } r_2 \lesseqgtr r_1 .$$

Sicchè, determinando r_1' con la relazione

$$\frac{\cos(i + r_1')}{\cos(i - r_1')} = K_1 , \tag{11}$$

si avrebbe per r_1' un valore che non è eguale a r_1 e precisamente

$$r_1' \lesseqgtr r_1 \quad \text{per} \quad r_2 \lesseqgtr r_1 .$$

Calcolando poi l'indice fittizio n_1' con la relazione

$$n_1' = \frac{\operatorname{sen} i}{\operatorname{sen} r_1'}$$

questo indice sarebbe

$$n_1' \lesseqgtr o \quad \text{per} \quad r_2 \lesseqgtr r_1$$

cioè sempre maggiore o sempre minore dell'indice vero. Epperò il valore di o che si ottiene dalla (11) sarà o un massimo o un minimo secondo che $r_2 \lesseqgtr r_1$, allorchè l'onda rifratta risulta normale all'asse ottico (1).

(1) A. Cornu nell'op. cit. considera bensì il rapporto $\frac{\operatorname{tag} \varrho}{\operatorname{tag} \varepsilon}$ nel luogo dell'asse ottico, ma non indica il criterio per riconoscere questo luogo.

2) $\vartheta_1 = 0$, $\vartheta_2 = 90°$. In questo caso la sezione principale del cristallo, la quale contiene il raggio ordinario e straordinario, è piano di incidenza; è rappresentato nella fig. 3 dal diametro $lAZl$.

Gli azimut uniradiali sono:

$$\operatorname{tag} \varepsilon_1 = 0 \ , \ \operatorname{tag} \varrho_1 = 0 \ , \ \operatorname{tag} \varepsilon_2 = \infty \ , \ \operatorname{tag} \varrho_2 = \infty \ ;$$

e inoltre risultano i seguenti rapporti:

$$\frac{\operatorname{tag} \varrho_2}{\operatorname{tag} \varepsilon_2} = \frac{-\cos(i + r_2) \mp \dfrac{\operatorname{sen}^2 r_2}{\operatorname{sen}(i - r_2)} \operatorname{tag} \tau_2}{\cos(i - r_2) \mp \dfrac{\operatorname{sen}^2 r_2}{\operatorname{sen}(i + r_2)} \operatorname{tag} \tau_2} \ ;$$

$$\frac{\operatorname{tag} \varrho_1}{\operatorname{tag} \varepsilon_2} = 0 \quad ; \quad \frac{\operatorname{tag} \varepsilon_1}{\operatorname{tag} \varepsilon_2} = 0 \quad ; \quad \frac{A}{\operatorname{tag} \varepsilon_2} = 0 \, .$$

In conseguenza di ciò il rapporto fra le tangenti di ϱ e ε è una costante, vale a dire

$$(12) \qquad \frac{\operatorname{tag} \varrho}{\operatorname{tag} \varepsilon} = -\frac{M}{N} \cdot \frac{\cos(i + r_2) \mp \dfrac{\operatorname{sen}^2 r_2}{\operatorname{sen}(i - r_2)} \operatorname{tag} \tau_2}{\cos(i - r_2) \mp \dfrac{\operatorname{sen}^2 r_2}{\operatorname{sen}(i + r_2)} \operatorname{tag} \tau_2} \, .$$

Ma in questa espressione si possono eliminare i termini che contengono $\operatorname{tag} \tau_2$, essendo questa piccolissima nella maggior parte dei casi. Possiamo scrivere il detto rapporto così:

$$\frac{\operatorname{tag} \varrho}{\operatorname{tag} \varepsilon} = -\frac{\operatorname{sen}(i + r_2)}{\operatorname{sen}(i - r_2)} \cdot \frac{\operatorname{sen} 2i - \operatorname{sen} 2r_2 \mp \operatorname{sen}^2 r_2 \operatorname{tag} \tau_2}{\operatorname{sen} 2i + \operatorname{sen} 2r_2 \mp \operatorname{sen}^2 r_2 \operatorname{tag} \tau_2} \, ,$$

dove infatti i termini che contengono $\operatorname{tag} \tau_2$ sono trascurabili per rispetto a $\operatorname{sen} 2i$ e $\operatorname{sen} 2r_2$ ove questi siano scelti sufficientemente grandi. Avremo dunque semplicemente:

$$(13) \qquad \frac{\operatorname{tag} \varrho}{\operatorname{tag} \varepsilon} = -\frac{M}{N} \frac{\cos(i + r_2)}{\cos(i - r_2)} = -K_2 \text{ (costante)} \, .$$

Sostituendo poi i valori di M ed N dalla (5) si deduce

$$(13_a) \qquad \frac{\operatorname{tag} \varrho}{\operatorname{tag} \varepsilon} = -\frac{\operatorname{tag}(i - r_2)}{\operatorname{tag}(i + r_2)} \cdot \frac{\operatorname{sen}(i + r_1)}{\operatorname{sen}(i - r_1)} = -K_2$$

ossia

$$(14) \qquad K_2 \frac{\operatorname{tag}(i + r_2)}{\operatorname{tag}(i - r_2)} = \frac{\operatorname{sen}(i + r_1)}{\operatorname{sen}(i - r_1)} \, .$$

Questa relazione che è in tutto analoga alla (8), contiene due indici di rifrazione r_1 e r_2, e può perciò essere utilizzata per determinare uno di

essi quando fosse noto l'altro. Se fosse dato r_1, converrebbe risolvere la detta relazione per via di approssimazione; metodo spedito e anche sufficiente per raggiungere l'esattezza che si desidera.

È facile vedere che tutti i raggi i quali soddisfano alla condizione che $\vartheta_1 = 0$ e $\vartheta_2 = 90°$ si trovano sopra un piano, che è la sezione principale del cristallo normale al piano riflettente e data nella fig. 3 dal diametro $l\mathrm{AZ}l$. Abbiamo così due luoghi dei raggi ordinarî soddisfacenti alla condizione che il rapporto

$$\frac{\operatorname{tag} \varrho}{\operatorname{tag} \varepsilon} = \text{costante},$$

il cono di secondo grado e la sezione principale normale al piano riflettente.

Se anche in questo caso speciale l'onda ordinaria e straordinaria saranno normali all'asse ottico e quindi $r_1 = r_2 = r_0$, ricaveremo dalla (13) di nuovo la nota espressione

$$\frac{\cos(i_0 + r_0)}{\cos(i_0 - r_0)} = \mathrm{K};$$

nella quale r_0 è l'unica incognita, essendo misurabili i_0 e K. Anche procedendo con il raggio ordinario lungo la sezione principale, si cadrà nell'asse ottico, e il criterio per riconoscere ciò sarà analogo a quello che si è veduto per passare nell'asse ottico seguendo col raggio ordinario il cono di secondo grado.

Se infatti si scrivesse la relazione 13 semplicemente così

$$\frac{\cos(i + r_1')}{\cos(i - r_1')} = \mathrm{K}_2$$

si otterrebbe per r_1' un valore differente di r_1 e un indice n' sempre maggiore o minore di o finchè il raggio ordinario non cada nell'asse ottico. Sicchè, quando ciò avvenga, l'indice avrà o un valore massimo o un valore minimo.

3) Il raggio ordinario coincide con l'asse ottico. Questo terzo caso speciale è stato esaurito nei due casi precedenti.

4) L'angolo di incidenza è l'angolo di polarizzazione i_* e la deviazione polarizzatrice ϱ_* è nulla, essendo tag ϑ_1 diversa di zero. In questo caso l'espressione dell'azimut uniradiale ϱ_1

$$\operatorname{tag} \varrho_1 = -\cos(i_* + r_*) \operatorname{tag} \vartheta_1$$

ci dice che deve essere $i_* + r_* = 90°$, vale a dire che il raggio riflesso è normale al raggio ordinario rifratto, ossia il piano polare pp, fig. 2, dell'onda straordinaria passa per il raggio ordinario. Se vi è un piano di incidenza, che soddisfa a questa condizione, ve ne devono essere due che si trovano simmetricamente disposte rispetto alla sezione principale $l\mathrm{AZ}l$; ossia questo

piano divide per metà l'angolo che fanno i detti due piani di incidenza. È facile dimostrare che questa condizione può verificarsi quando il polo Z del piano riflettente ha una posizione determinata e favorevole rispetto al polo A dell'asse ottico.

Consideriamo infatti l'espressione che dà l'azimut uniradiale ϱ_2 messa sotto la forma

$$2 \cos \vartheta_2 \operatorname{tag} \varrho_2 = [-\operatorname{sen} 2i + \operatorname{sen} 2r_2] \operatorname{sen} \vartheta_2 \pm 2 \operatorname{sen}^2 r_2 \operatorname{tag} \tau_2 .$$

Quivi è da tenersi il segno + per $o > e$ ossia $r_1 > r_2$, e il segno — nel caso opposto.

Supponiamo dapprima che sia $r_1 < r_2$.

Per $\tau_2 = 0$, ossia quando il raggio straordinario è normale all'asse ottico, sarà $\operatorname{tag} \varrho_2 < 0$; per $\vartheta_2 > 90°$ sarà $\operatorname{tag} \varrho_2 > 0$. Dunque $\operatorname{tag} \varrho_2$ passerà dal segno negativo al segno positivo, e quindi anche per zero.

Se poi $r_1 > r_2$, sarà $\operatorname{tag} \varrho_2 > 0$ per $\vartheta_2 = 0$ e < 0 per $\tau_2 = 0$. E anche qui $\operatorname{tag} \varrho_2$ passerà per zero.

Allorchè la normale al piano riflettente farà un piccolo angolo con l'asse ottico, non si potranno avere piani di incidenza, a causa della riflessione totale, in cui l'angolo di polarizzazione avvenga per $\operatorname{tag} \tau_2 = 0$, e allora questo quarto caso speciale sarà escluso.

Oltre di ciò, come si è detto, anche nella sezione principale AZ, come piano di incidenza, l'angolo di polarizzazione i_* avrà luogo con la deviazione nulla; ma questa posizione del piano di incidenza dovrà essere esclusa per la determinazione dell'indice o. Essa divide per metà l'angolo che i due piani di incidenza sopra citati fanno fra di loro.

Procedimento per determinare i due indici principali di rifrazione o *ed* e *nei cristalli a un asse ottico.* — Consideriamo dapprima una posizione generale del piano riflettente per rispetto all'asse ottico del cristallo. Si girerà il piano di incidenza fino a che l'angolo di polarizzazione i_* abbia luogo con deviazione nulla. Vi sono tre posizioni o una sola di questo piano. Nel caso ve ne siano tre, una di esse divide per metà l'angolo che fanno le altre due, e dà la posizione della sezione principale del cristallo normale al piano riflettente e che contiene l'asse ottico. Nelle altre due posizioni del piano di incidenza, l'angolo di polarizzazione soddisferà alla condizione $i_* + r_* = 90°$, e quindi l'indice di rifrazione sarà

$$o = \operatorname{tag} i_* .$$

Fissata la sezione principale, si assumerà in questa, come piano di incidenza, un qualsiasi angolo di incidenza i e per varie coppie di angoli ϱ e ε si determinerà la costante

$$\frac{\operatorname{tag} \varrho}{\operatorname{tag} \varepsilon} = - K_2 ,$$

con la quale si calcolerà l'angolo r_2' facendo uso della formola

$$\frac{\cos(i + r_2')}{\cos(i - r_2')} = K_2$$

e quindi l'indice di rifrazione fittizio

$$n' = \frac{\operatorname{sen} i}{\operatorname{sen} r_2'}.$$

Questa operazione si ripeterà sopra varî valori dell'indice di rifrazione, e allora il minimo o il massimo valore di tutti gli indici n' che così si otterranno, sarà l'indice o, e così sarà pure data la posizione dell'asse ottico. Nello stesso tempo si avrà un controllo dell'indice o. Se poi non esistono i tre piani di incidenza per i quali l'angolo di polarizzazione abbia luogo con la deviazione ϱ nulla, ma solamente uno, allora questo sarà senz'altro la sezione principale AZ, e in questa si determinerà l'indice o con la costante come si è detto or ora.

Trovato uno degli indici di rifrazione principali si passerà alla determinazione del secondo. A quest'uopo si assumerà di nuovo la sezione principale come piano di incidenza, e quivi, per un qualsiasi angolo di incidenza i, si determinerà la costante

$$K_2 = -\frac{\operatorname{tag} \varrho}{\operatorname{tag} \varepsilon}$$

e poscia risolvendo la relazione

$$K_2 \frac{\operatorname{tag}(i + r_1)}{\operatorname{tag}(i - r_2)} = \frac{\operatorname{sen}(i + r_1)}{\operatorname{sen}(i - r_1)}$$

si calcolerà r_2, e da quest'angolo l'indice intermedio n_2 da $n_2 \operatorname{sen} r_2 = \operatorname{sen} i$, essendo noto r_1 da $o \operatorname{sen} r_1 = \operatorname{sen} i$. Conosciuto ora n_2 si otterrà l'indice e dalla equazione dell'ellisse messa sotto la forma

$$\frac{\cos^2(h - r_2)}{o^2} + \frac{\operatorname{sen}^2(h - r_2)}{e^2} = \frac{1}{n_2}$$

poichè $h - r_2$ è l'angolo che la normale all'onda straordinaria fa con l'asse ottico essendo h l'angolo che la normale al piano riflettente fa con l'asse ottico, fig. 3. Si potrà avere e come la media aritmetica di diversi valori, da ottenersi assumendo varî valori dell'angolo di incidenza i.

Da questa esposizione si vede che una sezione del cristallo a un asse ottico è in generale sufficiente per determinare i due indici principali di rifrazione col mezzo dei piani di polarizzazione del raggio incidente e riflesso; ma perchè il problema sia pienamente risolvibile, occorre che il piano riflettente abbia una posizione favorevole. Una posizione di esso è per es. as-

solutamente insufficiente, quando cioè il piano è normale all'asse ottico. In questo caso infatti i piani di incidenza sono tutti egualmente situati rispetto all'asse ottico, sono le sezioni principali; cosicchè la scelta si restringe a un solo piano di incidenza. Quivi non è possibile un raggio incidente inclinato verso il piano riflettente, al quale corrisponda un raggio rifratto avente la direzione dell'asse ottico. E non è nemmeno possibile un angolo di polarizzazione tale, che il piano polare dell'onda straordinaria passi pel raggio ordinario. Vedremo però che anche questo caso sfavorevole si presta ad una soluzione, ma approssimata.

Una sezione molto favorevole è allorquando essa è parallela all'asse ottico. Nel piano di incidenza normale all'asse ottico, l'angolo di polarizzazione avviene appunto in guisa che il piano polare dell'onda straordinaria passa pel raggio ordinario. Per esso vale $i_* + r_* = 90°$; ed è sufficiente tanto per la diretta determinazione di o, quanto per la determinazione dell'asse ottico. Di più in questo piano di incidenza per un qualsiasi valore di i sono gli angoli di polarizzazione $\vartheta_1 = 90°$ e $\vartheta_2 = 180°$; onde si ha $\operatorname{tag} \varepsilon_1 = \infty$, $\operatorname{tag} \varrho_1 = \infty$, $\operatorname{tag} \varepsilon_2 = 0$, $\operatorname{tag} \varrho_2 = 0$ e di più $\operatorname{tag} \tau_2 = 0$. Per conseguenza sarà rigorosamente:

$$\frac{\operatorname{tag} \varrho}{\operatorname{tag} \varepsilon} = -\frac{N}{M} \frac{\cos(i + r_1)}{\cos(i - r_1)} = K_1 \text{ (costante)};$$

e sostituendo i valori di N ed M:

$$\frac{\operatorname{sen}(i + r_2)}{\operatorname{sen}(i - r_2)} = K_1 \frac{\operatorname{tag}(i + r_1)}{\operatorname{tag}(i - r_1)}.$$

Quivi r_1 è noto essendo $o \operatorname{sen} \tau_1 = \operatorname{sen} i$. L'indice r_2 che da questa equazione si ricaverà, è misurato normalmente all'asse ottico, onde si avrà senz'altro $e \operatorname{sen} r_2 = \operatorname{sen} i$.

In una prossima Nota tratterò dei cristalli a due binormali, e in una terza Nota riporterò alcuni dati sperimentali.

Fisica. — *Le stratificazioni nella scintilla elettrica* (1). Nota di L. Magri, presentata dal Corrispondente A. Battelli.

1) Nello studio del complicato meccanismo della scintilla avrebbe particolare importanza l'osservazione della luminosità che si desta nell'aria per il passaggio della scarica, ma tale luminosità è ordinariamente così debole in confronto di quella provocata da altri fenomeni, che quasi sempre sfugge all'esame che si fa con lo specchio rotante o con lo spettrografo. Nel caso della scarica oscillatoria (che è quello che adesso ci occupa) i vapori metallici staccati dagli elettrodi sono quelli che danno luogo a quei particolari luminosi così vivaci e così splendenti che si osservano comunemente nella scintilla, mentre poi queste masse metalliche luminose non prendono parte attiva al trasporto dell'elettricità dall'uno all'altro elettrodo.

Ho creduto utile esaltare lo splendore del gas attraversato dalla scarica facendo avvenire questa nell'aria compressa, ed ho potuto così osservare alcuni fenomeni che descriverò adesso brevemente.

2) Ecco come erano disposte le esperienze: nell'asse di un robustissimo recipiente cilindrico di acciaio del diametro interno di 16 cm. ho collocato due asticine metalliche portanti agli estremi due elettrodi quasi sempre di cadmio, qualche volta di ferro. Una di queste asticine è fissa ed è isolata dal resto del recipiente per mezzo di una grossa ghiera di ebanite; l'altra è invece in comunicazione con la massa del cilindro ed è serrata dentro un premistoppa in modo da poter scorrere avanti o indietro con l'aiuto di una vite. Riesce così agevole variare dall'esterno la lunghezza dell'intervallo di scarica.

Nella parete del recipiente, di fronte agli elettrodi, è stato praticato un foro che può essere chiuso da un tappo a vite munito delle solite guarnizioni per assicurare la tenuta d'aria; nel tappo a vite poi è stata masticiata una lastra di quarzo di 1 cm. di spessore e di 15 mm. di diametro, che permette l'osservazione della scintilla.

Quest'apparecchio può sostenere a perfetta tenuta oltre 200 atm. di pressione; nella pratica però non ho mai superato le 10 atm., perchè, volendo ottenere (come era il caso mio) delle scintille di quasi 1 cm. di lunghezza da condensatori di vetro, la differenza di potenziale esplosivo era in queste condizioni già così grande da compromettere il dielettrico delle bottiglie di

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di fisica dell'Università di Pisa, diretto dal professor A. Battelli.

Leyda e quello del manicotto che teneva l'asticina dello spinterometro isolata dal recipiente.

Per facilitare e per rendere più regolare il passaggio delle scariche ho qualche volta introdotto nell'interno del cilindro alcuni pezzetti di pechblenda.

3) La scintilla nell'aria compressa è naturalmente molto più brillante e molto più luminosa di quello che non sia nell'aria nelle condizioni ordinarie; se poi la scarica è oscillatoria, si esalta non soltanto la luminosità dell'aria attraversata dalla scarica, com'era prevedibile, ma anche quella dei vapori metallici.

Alla pressione atmosferica l'aureola che circonda la scintilla ottenuta con grande capacità, piccola resistenza e piccola autoinduzione è molto estesa; a pressione elevata essa diviene più luminosa, ma si restringe notevolmente raccogliendosi intorno alla parte assiale della scintilla. Aumentando l'autoinduzione, e per conseguenza il periodo, le successive scintilline elementari costituenti ogni scarica, nelle condizioni solite, avvengono in punti degli elettrodi sempre più lontani fra loro quanto più lungo è il periodo, appena si stabilisce una pressione un po' rilevante (5 o 6 atm.) questo moto della scintilla sugli elettrodi cessa, e il più delle volte essa si presenta a chi l'osserva con l'aspetto di una scarica semplice e non di un ciuffetto di scintille, come appare nell'aria libera.

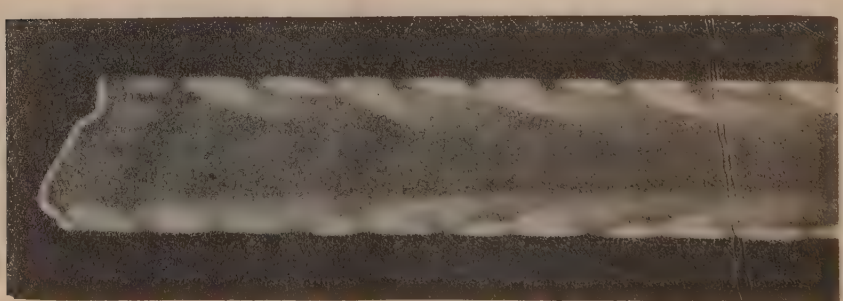
4) Tutto ciò del resto si vede anche più nettamente nello specchio rotante. Per questo ho disposto lo spinterometro a pressione ora descritto in posizione opportuna in uno dei soliti apparecchi per la fotografia delle scintille con lo specchio rotante, ed ho fatto molte negative in condizioni di circuito, di capacità e di pressione molto diverse. Il loro esame mostra che l'aspetto della scarica non è sostanzialmente diverso da quello che ha ordinariamente: il numero di oscillazioni per ogni scintilla resta immutato, e cioè lo smorzamento non cambia; la velocità con cui si muovono i vapori metallici non deve essere molto diversa da quella che si ha alla pressione atmosferica, perchè — almeno al semplice esame delle negative — le traiettorie dei vapori presentano press' a poco la stessa curvatura in condizioni di pressione assai diverse, e si disegnano come ciuffi luminosi formati da più proiettili scagliati talvolta in vie diverse.

L'intervallo d'aria riscaldato e reso luminoso dal passaggio della scarica va invece aumentando molto di splendore col crescere della pressione, e ciò si vede con maggior nettezza quando l'autoinduzione è abbastanza grande. In questo caso la scintilla pilota, che nell'aria aperta è esile e poco luminosa, diviene notevolmente grossa e vivace e per lo più distorta e tortuosa quasi come le scintille che siamo avvezzi a vedere fra gli elettrodi

non troppo allontanati di una macchina elettrostatica o di un rocchetto; anzi spesso è doppia, qualche volta aperta in mezzo e unica alle due estremità. Il gas, dopo il passaggio di questa scintilla, resta così ionizzato da divenire conduttore, e subito comincia attraverso ad esso il passaggio regolare della scarica con le leggi ben note. E le fotografie così fatte mostrano con grande chiarezza che l'aria interposta fra gli elettrodi diviene luminosa nei massimi d'intensità della corrente e non emette, o quasi, radiazioni luminose nei minimi, e che il passaggio della scarica segue (anche nei periodi lenti) abbastanza bene il cammino tracciato dalla pilota, tanto che le successive scintille d'aria — chiamiamole così — son tutte simili fra loro e simili alla pilota. Lo splendore dei vapori e quello delle scintille d'aria col progredire della scarica va a mano a mano indebolendosi, ma assai più rapidamente per quest'ultime che per i primi.

5) Nelle scariche ottenute usando circuiti di notevole autoinduzione ho osservato frequentemente il fatto singolare che le prime scintille d'aria, corrispondenti alle prime mezze oscillazioni d'ogni scarica, sono stratificate: la prima spesso dimostra questo fenomeno molto nettamente, meno nettamente la seconda, molto meno la terza e solo di rado la quarta e le successive.

L'aspetto di queste stratificazioni è analogo a quello che siamo abituati a vedere nei tubi a vuoto; ma però esse sono meno regolari, il loro numero varia da una scintilla ad un'altra anche se ottenute in apparenza nelle medesime condizioni; non ho mai potuto vederle a pressione bassa ma sempre al di sopra di 7 od 8 atmosfere; le ho avute invece variando assai il periodo di oscillazione.



La figura qui unita mostra appunto una di queste fotografie di scintille ingrandita di oltre due diametri; essa fu fatta usando un condensatore di 0,0015 microfaraday ed una autoinduzione di 4500000 cm. Avverto però che la riproduzione in zinco rende pochissimi dei particolari della negativa,

nella quale si vedono molto nettamente sette strati nella prima mezza oscillazione e cinque nella seconda, mentre nella terza cominciano ad esser confusi.

Che io mi sappia, è questo il primo caso fino ad ora notato di scintilla stratificata in simili condizioni. Mi sembra che per la spiegazione di questo fenomeno si possano accettare senz'altro le idee così chiaramente espresse dal Thomson sulla formazione degli strati nei tubi a vuoto, tanto più quando si rammenti che esse rendono perfettamente ragione di un fenomeno che presenta con questo grandi analogie, e cioè la stratificazione della scarica di un rocchetto che attraversi una fiamma che arda liberamente nell'aria.

La presenza di queste stratificazioni non richiede affatto l'ipotesi che la scarica avvenga in questo caso con discontinuità, e nemmeno quella che essa dipenda da fatti di costrizione elettromagnetica del genere di quelli studiati dal Bary (1).

Chimica. — *Sulla solanina estratta dai germi del Solanum tuberosum* Linn. (2). Nota di Amedeo Colombano, presentata dal Socio S. Cannizzaro.

Nella prima Memoria pubblicata in collaborazione col prof. Oddo sulla *Solanina estratta dal Solanum sodomaeum*, di fronte alle notevoli differenze che si hanno ne' caratteri analitici e quindi alle numerose formule grezze che si propongono per questa sostanza, si esponeva il dubbio che « sia dai vari *Solanum*, che dallo stesso secondo lo stato di vegetazione, si « formassero dei prodotti che pur avendo analogia di comportamento hanno « composizione diversa » (3).

Questa supposizione però allora veniva espressa col massimo riserbo, non trascurando nello stesso tempo di notare che altre cause potessero influire su questi fatti, così ad es. i metodi di estrazione e quelli di purificazione, adottati per questo glucoside, che pur si credeva, fino ad allora, facilmente saponificabile.

Allo scopo di poter chiarire questi fatti ho pertanto voluto stabilire delle esperienze al proposito estraendo, nelle stesse condizioni, la solanina dalle diverse parti d'uno stesso *Solanum* e confrontando questi campioni fra loro e quindi con quella del *S. sodomaeum* estratta e purificata nello stesso modo, e con la solanina che si ha in commercio.

Ho trovato così che la solanina estratta da diverse parti (germi e fiori) del *S. tuberosum*, pur variando nella quantità, presenta gli stessi caratteri

(1) *Le Radium*, vol. IV. pag. 323 (1907).

(2) Lavoro eseguito nell'Istituto chimico-farmaceutico dell'Università di Cagliari, diretto dal prof. L. Francesconi.

(3) Gazz. Chim., XXXV (1905), I, 36.

fisici ed analitici, caratteri che essenzialmente non differiscono da quelli di un campione di solanina del commercio, estratta sempre dal *S. tuberosum* ma in condizione e con metodo differente, mentre questi caratteri differiscono da quelli della solanina ottenuta dal *sodomaeum*.

Più ancora però che nei caratteri analitici (come è noto, i più piccoli errori sperimentali tollerabili in tutte le determinazioni di azoto, possono far variare notevolmente la formula grezza), una differenza maggiore si nota subito nel comportamento chimico di questa base di fronte agli acidi minerali diluiti, tanto a freddo che a caldo.

Già F. Selmi fin dal 1877 aveva notato che « facendo sdoppiare certa « solanina di derivazione ignota ma che pur possedeva tutti i caratteri di « purezza, se ne otteneva una solanidina il cui cloridrato cristallizzava ar- « borescente od a stella dall'alcool, mentre con solanidina ricavata da sola- « nina di Merck, il cloridrato si deponeva in grossi cristalli, per lo più « isolati ed anche in ottaedri romboidali » (1).

Analoghe osservazioni erano state pur fatte da molti altri che si occuparono dell'argomento, ed anche noi fin dalla prima Nota avevamo rilevato una differenza notevole tra il punto di fusione della solanidina ottenuta dal *sodomaeum* e quella d'un campione del commercio (2).

Un'altra differenza però maggiore si ha nel comportamento della *solanina stessa di fronte agli acidi minerali diluiti a freddo*.

Mentre la solanina estratta tanto dai germi che dai fiori o dalle bacche del *S. tuberosum*, trattata con soluzioni acquose di acidi (HCl) forma sali corrispondenti solubili nell'acido stesso, quella invece estratta dal *sodomaeum* forma dei sali insolubili.

Così basta sciogliere la solanina in soluzioni diluite di acido cloridrico (e lo stesso avviene, sebbene meno facilmente, col nitrico e solforico, mentre nessun indizio di formazione ho avuto cogli acidi organici), perchè dopo poche ore si depositi un cloridrato cristallino in splendidi ciuffi aghiformi che fondono a 208-209°. Questo cloridrato, solubile in acqua, forma facilmente sali doppi ben fusibili coi cloruri di platino, d'oro e di mercurio e trattato con idrati alcalini si decompone e dà acido cloridrico e *solanina* che presenta tutti i caratteri del prodotto di partenza.

Detto cloridrato, all'analisi, dà una percentuale di alogeno di molto inferiore a quello che dà il cloridrato da noi precedentemente ottenuto per precipitazione, con etere, eel sale, dalla sua soluzione alcoolica, e ne differisce da esso, oltre che nel punto di fusione, per i caratteri fisici e per la maggiore stabilità.

Diversamente dalla solanina del *sodomaeum* si comporta invece quella del *tuberosum*. Difatti una certa quantità di essa (estratta con lo stesso pro-

(1) Enc. Selmi, vol. X.
(2) Gazz. Chim., l. cit.

cesso e purificata nello stesso modo) trattata in eguali condizioni con acido cloridrico diluito, e lasciata in riposo, neppure dopo più di un mese dà indizio alcuno di cristallizzazione o precipitazione e separata dalla soluzione acida la base, questa presenta gli stessi caratteri del prodotto di partenza.

Inoltre trattando la solanina del *sodomaeum*, riottenuta dal cloridrato insolubile e la solanina del *tuberosum* riottenuta dal sale solubile, con soluzione diluita e bollente di acido cloridrico, entrambe dànno un cloridrato di solanidina insolubile, ed uno zucchero che riduce il reattivo di Fehling; però mentre dalla solanina del *sodomaeum* si ha una solanidina che si scioglie difficilmente in etere, e dopo ripetuti trattamenti fonde a 190-192° (e dopo raffreddamento rifonde alla stessa temperatura) invece dalla solanina del *tuberosum* si ha una solanidina che già a freddo è facilmente solubile in etere, dal quale poi cristallizza in bellissimi aghi setacei, che dopo una o due cristallizzazioni fondono a 210-215°. Uguali risultati si hanno parimenti con la solanidina ottenuta dalla solanina del *tuberosum* del commercio, e gli stessi caratteri di solubilità, cristallizzazione e fusione si ha per campioni diversi di solanidina di Merck e di Kahlbaum ottenuta dal *tuberosum*.

Io credo pertanto che la differenza dei caratteri fisici e chimici dei vari campioni di solanina, estratta e purificata sempre in eguali condizioni, possa fin da ora autorizzarci ad asserire che la natura della solanina varia a seconda del *Solanum* da cui deriva e che la solanina estratta dal *S. tuberosum* è essenzialmente diversa da quella del *sodomaeum*, il che è anche confermato dal fatto che un loro prodotto di decomposizione (la solanidina) si presenta con differenti caratteri.

Io ho in corso di studio la solanidina da me ottenuta dalla solanina del *tuberosum*, e diversi campioni di solanidina del commercio, e presto potrò renderne noti i risultati non privi di interesse; dirò solo per il momento che questi fatti, almeno con le esperienze finora fatte, non trovano la loro spiegazione in una differenza stereochimica poichè, per i caratteri ottici (potere rotatorio), le due solanine e le due solanidine non sono essenzialmente differenti.

Parte sperimentale.

Estrazione della solanina dai germi del S. tuberosum.

L'estrazione della solanina dai germi del *S. tuberosum* venne fatta nel modo descritto nella seconda Nota pubblicata in collaborazione col prof. Oddo a proposito della solanina del *sodomaeum* (1).

Kgr. 50 di germi di patate, lunghi dai 2 ai 4 cm. ed ottenuti per germogliazione all'ombra, vengono minutamente triturati in un mortaio e messi a macerare per 24 ore circa in un bagno contenente il 2,5 % di acido

(1) Berichte, XXXVIII, 2755 (1905) e Gazz. chim. ital. (1906), I, 310.

solforico ordinario, agitando di tanto in tanto la massa completamente immersa nel liquido.

Passato quel tempo si filtra attraverso filtri di lana, si lava prima il residuo sul filtro con acqua acidulata con H_2SO_4 e con acqua e si spreme quindi in torchietto.

La soluzione filtrata, quasi limpida, di color giallo, si alcalinizza con idrato sodico sino a reazione alcalina. Si nota in questo modo, come nella estrazione della solanina dal *sodomaeum*, la formazione di un precipitato voluminoso, abbondante, bruno; mentre contemporaneamente le acque che lo contengono si colorano in rosso sangue molto più debolmente però di quello che avviene per il *sodomaeum*.

Raccolto dopo un po' di tempo questo precipitato su filtro anch'esso di lana, si lava con acqua finchè le acque passano incolore, si distende quindi su cartoni assorbenti ed il prodotto secco così ottenuto si polverizza e si fa bollire con alcool concentrato. L'alcool filtrato si distilla a metà volume, si aggiunge poi acqua sino ad incipiente precipitazione, si fa bollire di nuovo e si filtra per filtro di carta. Col raffreddamento del solvente si deposita subito la solanina in bellissimi cristalli lunghi aghiformi, setacei, bianco-sporchi, che raccolti e lavati con alcool diluito restano poco colorati.

Si ottiene così, dopo la prima cristallizzazione, gr. 125 circa di prodotto. Il rendimento quindi è del $2\frac{1}{2}$ ‰ circa, rendimento che ho potuto controllare con diverse estrazioni fatte sempre in egual modo e con germi più o meno lunghi ed ottenuti o all'ombra, all'aria, od anche tenendoli sotto cumuli di terra umida.

La media invece data dalla maggior parte dei chimici è solo dell' 1 ‰.

Operando in queste condizioni non sono mai riuscito a separare traccia di solanina amorfa (solaneina) descritta da Firbas [1].

Pur purificare la solanina così estratta si seguì il metodo descritto nell'ultima Nota [2] usando però alternativamente l'acido solforico e l'acido cloridrico [3].

Si cristallizza perciò il prodotto estratto, ancora una o due volte dall'alcool a circa 80 %, quindi si scioglie in soluzione diluitissima di acido solforico o cloridrico puro, si filtra su doppio filtro di carta e si tratta con soluzione diluita di idrato sodico sino a leggera reazione alcalina. Il precipitato che subito si forma raccolto dopo qualche tempo, lavato esaurientemente con acqua distillata, si cristallizza ancora una o due volte dall'alcool sino ad ottenere al microscopio cristalli ben netti.

[1] Monatshefte für Chemie, 1889 (X), pp. 541, 560.

[2] Rend. Acc. dei Lincei, vol. XV, serie 5ª, 2° sem., fasc. 5°, pag. 313.

[3] L'acido cloridrico è stato adoperato, perchè se durante l'estrazione fosse avvenuta una idrolisi con formazione di solanidica, questa venisse separata come cloridrato insolubile.

Il prodotto così purificato e che tanto ad occhio nudo che al microscopio si mostra in lunghi e bellissimi cristalli aghiformi finissimi, presenta, rispetto al calore, tutti quei caratteri descritti nell'ultima Nota testè citata, caratteri i quali dimostrano che ben poca fiducia si può avere nel punto di fusione.

Così, riscaldata in doppio bagno di acido solforico, la fusibilità varia anche in frazioni di uno stesso campione, avvenendo la decomposizione a temperatura più o meno elevata a seconda che si riscalda più o meno rapidamente.

A media fiamma comincia ad imbrunire leggermente a 245°, aumentando sino a 255°; a 260° cominciano a notarsi alcune goccioline e la massa si solleva svolgendo bolle di gas a 262-263°.

Le acque madri alcaline, dalle quali si era separata la solanina e che erano di color rosso-sangue, trattate con soluzioni di acido solforico diluito, diedero un precipitato colloso nel quale vegeta rapidamente una ricca colonia di muffe, mentre esse stesse si decoloravano. Filtrato il precipitato, le acque alcalinizzate riacquistano il color rosso-sangue e trattate con cloruro ferrico si colorano in un debole color verde.

Come si vede, contengono anch'esse, analogamente alle acque madri della solanina del *sodomaeum* una sostanza solubile che funziona da indicatore, ma in quantità tanto piccola che col metodo adoperato con buon esito nel caso del *S. sodomaeum* (1), non sono riuscito ad estrarre.

Saturando difatti il liquido filtrato con sale ed estraendo con etere a caldo, coll'apparecchio Mameli, ottenni un piccolo residuo che però non riuscii a cristallizzare e di cui non potei determinare il punto di fusione.

Risultato quasi analogo si ebbe lasciando immersi in soluzione di carbonato sodico i germi dai quali avevo estratto la solanina. Filtrato, si ebbero le acque colorate in rosso-sangue che si decolorano per azione di soluzioni diluite di acido solforico, ma il prodotto estratto con etere è in quantità piccolissima.

Esso tuttavia si comporta con cloruro ferrico e con gli alcali come il prodotto separato dal *sodomaeum*.

Miglior risultato ebbi invece durante l'estrazione della solanina dai fiori del *tuberosum* in cui riuscii a separare un prodotto che fonde quasi alla stessa temperatura di quello estratto dal *sodomaeum*.

La solanina in questo modo ottenuta e purificata venne analizzata, e semplicemente disseccandola nel vuoto su acido solforico sino a peso costante, e a 105° nel tubo Mitscherlich in corrente d'aria secca.

Operando in queste condizioni ho però notato questo fatto: Tanto la frazione disseccata solo nel vuoto su acido solforico che quella seccata a 105°,

(1) B. 38, 2755 (1905).

dànno una percentuale di carbonio alquanto maggiore di quella finora data dai molti che hanno analizzato questa sostanza — estratta o da uno stesso o da diversi *solanum* — e di poco minore per l'idrogeno; ma ambedue le frazioni — che pur provenivano da uno stesso campione — tanto per il carbonio che per l'idrogeno dànno risultati pressochè identici, quasi che la solanina seccata nel vuoto non perdesse a 105° dell'acqua e quella come tale finora data non fosse che l'acqua, che la sostanza, per la sua forte igroscopicità, avesse assorbito durante le operazioni di passaggio.

Questo dubbio, sorto dal risultato di quattro analisi fra di loro concordanti, è invero un po' arrischiato e dovrà confermarsi con ricerche più dirette; in questo modo però si spiegherebbero tutte le differenze che da sperimentatore a sperimentatore si sono date sulle percentuali d'acqua di cristallizzazione della solanina e quindi anche sulle differenze fra le percentuali di carbonio ed idrogeno.

Non deve tuttavia tralasciarsi di notare che questa concordanza di analisi potrebbe anche dipendere dall'avere la sostanza, dopo disseccata a 105°, assorbito l'acqua perduta, per quanto le pesate si facessero colla maggior rapidità e sempre in pesa filtri.

Analisi.

Sostanza disseccata nel vuoto, su acido solforico, sino a peso costante:

I. Sost. gr. 0,1795; CO_2 gr. 0,4053; H_2O gr. 0,1371.
II. » 0,2245; CO_2 gr. 0,5042; H_2O gr. 0,1661.
III. » 0,7046; N cc. 14,82; T. 30°; H 761,7 mm.

	Trovato %		
C	61,55	61,24	—
H	8,48	8,19	—
N	—	—	2,28

Sostanza disseccata a 105°:

I. Sost. gr. 0,2146; CO_2 gr. 0,4843; H_2O gr. 0,1600.
II. » 0,1712; — H_2O gr. 0,1255.
III. » 0,2955; CO_2 gr. 0,6666; H_2O gr. 0,1234.
IV. » 0,7376; N cc. 14; T. 14°,5; H 756 mm.
V. » 0,7267; N cc. 13,95; T. 21°,5; H 760,7 mm.
VI. » 0,7432; N cc. 13,65; T. 26°; H 759,5 mm.

	Trovato %					
	I	II	III	IV	V	VI
C	61,50	—	61,31	—	—	—
H	8,24	8,14	8,10	—	—	—
N	—	—	—	2,22	2,18	2,03

Composizione media:

	seccata nel vuoto	seccata a 105°
C	61,39	61,40
H	8,33	8,16
N	2,28	2,14
O	28,00	28,30
	100,00	100,00

Ora, tenendo conto degli errori inevitabili d'analisi, la formula che si deduce da questi dati sperimentali è $C_{32}H_{51}NO_{11}$ che richiede:

C	61,38
H	8,23
N	2,23
O	28,16
	100,00

La determinazione del peso molecolare, fatta come la solanina del *sodomaeum*, in soluzione acetica (1), conferma abbastanza questa formula che però non può darsi come definitiva per la ragione già più volte accennata in questa e nelle precedenti Note pubblicate col prof. Oddo (2) e per cui sarà necessario ricorrere a composti e derivati con percentuale maggiore di azoto ed allo studio completo dei suoi prodotti di decomposizione.

Sostanza disseccata a 105°:

	Concentrazione	Abbass. termom.	Peso molecolare
I.	0,7687	0,054	555,17
II.	1,051	0,070	585,55

» $C_{32}H_{51}NO_{11}$ si calcola M = 625,51.

La solanina estratta dai germi del *S. tuberosum* con lo stesso processo usato per quella del *sodomaeum* ed in eguali condizioni purificata, non presenta differenze fisiche troppo notevoli: la sua purificazione è però più facile ed anche variando le condizioni di cristallizzazione si ha sempre in minuti cristallini aghiformi setacei più leggeri e delicati di quelli della solanina del *sodomaeum*.

Il punto di fusione, come già si è accennato, presentando l'insieme dei caratteri di quest'ultima, è sempre più basso tanto riscaldando a fiamma

(1) Con risultato negativo ho tentato di determinarlo, usando bromuro di etilene che ha un abbassamento molecolare molto grande, ed altri solventi; in nessuno ho trovato che essa si scioglie in quantità apprezzabili e le soluzioni fatte a caldo, col raffreddamento riprecipitano.

(2) Gazz. Chim. (1905), II, 579; Rend. Acc. Lincei (1906), XV, 2° sem., 317.

alta che a fiamma bassa e per quanto abbia insistito nella purificazione, tuttavia mai sono riuscito a notare un principio di decomposizione con sviluppo di bolle di gas ad un grado più alto di 262-265°.

Uguale quasi del tutto è invece il suo comportamento rispetto ai solventi ed alla maggior parte dei reattivi generali degli alcaloidi che per brevità non riporto riferendomi a quelli già pubblicati (1).

Accennerò solo, non avendolo fatto allora, che rispetto al reattivo di Mandelin, citato da Firbas (2), la solanina del *sodomaeum* si comporta ugualmente a quella del *tuberosum* da questo autore descritta.

Come quella estratta dal *sodomaeum* (3), questa del *tuberosum* è dotata di potere rotatorio sinistrogiro abbastanza alto. Data però la sua poca solubilità in alcool (4) ho cercato di determinare il potere rotatorio specifico, non ancora noto per la solanina del *tuberosum*, adoperando soluzioni in acido solforico diluito in cui essa facilmente si scioglie, il che invece, come ho detto, non avviene con alcool concentrato o diluito.

In soluzione di acido solforico all' 1 % [T. 25°], ottenni:

	Concentr.	Lungh. tubo	Deviaz. media	Potere rotat. specif.
I.	0,98	200 mm.	— 0°,83	— 42°,34
II.	2,70	200 »	— 2°,19	— 42°,40
III.	2,70	100 »	— 1°,15	— 42°,59

Per la soluzione del *sodomaeum* [T. 24°] si ebbe:

Concentr.	Lungh. tubo	Deviaz. media	Potere rotat. specif.
1,12	200 mm.	— 1°,30	— 58°,31

La mancanza di prodotto mi ha impedito di poter controllare, con altre, questa determinazione.

(1) Gazz. Chim., l. cit.

(2) L. cit.

(3) Gazz. Chim. XXXV, II, 587.

(4) Gr. 0,4740 di sostanza secca neppure prolungando il riscaldamento, si riuscì a sciogliere in 50 cc. di alcool a 50° e lo stesso esito negativo si ebbe in altre prove, sciogliendo la sostanza in alcool a 80° e riportando il titolo a 50° con la quantità calcolata di acqua. Con alcool a 75° ebbi una concentrazione del 0,2100 % ed osservata al polarimetro ai raggi del sodio, in tubo di 200 mm., a 16°, questa soluzione diede una deviazione media di 0°,21, colla quale si calcola $[\alpha]_D = 50{,}00$.

Chimica. — *Alcune considerazioni sugli equilibrî in sistemi ternarî* (1). Nota di Luigi Mascarelli, presentata dal Socio G. Ciamician.

Lo studio dei fenomeni di saturazione (congelamento o solubilità) che avvengono in sistemi binarî è oramai così progredito, che già è entrato nella pratica sperimentale, nel quale caso presta utile servizio specie per decidere se fra due sostanze ha luogo la formazione di uno o più prodotti di addizione. Senonchè, mentre lo studio dell'andamento della curva di congelamento (per semplicità mi restringo a considerare questo solo fenomeno, poichè le stesse considerazioni, convenientemente interpretate, possono estendersi ai fenomeni di saturazione in genere) dà risultati soddisfacenti quando la parte di curva corrispondente al composto mostra un massimo (giacchè esso corrisponde, come si sa, alla composizione quantitativa del prodotto d'addizione stesso, fig. 1-I), tale studio invece non risponde pienamente allo scopo quando, per le condizioni particolari del sistema in esame, il tratto di curva del composto non passa per un massimo. In questo caso (fig. 1-II) si ha l'indizio della formazione di un prodotto d'addizione, ma nulla si può concludere circa la composizione quantitativa di esso.

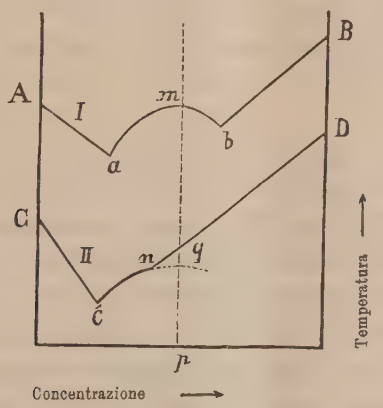


Fig. 1.

La stabilità di un prodotto d'addizione, per es. tra C e D (fig. 1) è determinata dalla temperatura: al di sopra della temperatura corrispondente al punto *n* esso si scompone nei componenti; al disotto di questa, D torna a ricombinarsi con C. Si sa infatti che se una miscela liquida avente la

(1) Lavoro eseguito nel laboratorio di Chimica generale della R. Università di Bologna.

composizione espressa da p viene raffreddata, essa separa prima il componente D al punto q e solo quando la temperatura corrisponde al punto n il componente D si trasforma tutto o in parte (a seconda della composizione primitiva da cui si è partiti) nel composto d'addizione. Se ora immaginiamo che al sistema binario II venga aggiunta una terza sostanza, che non reagisca nè con C, nè con D, nè col composto d'addizione, e che non sia isomorfa con nessuno di questi, allora tutta la curva C c n D verrà abbassata, per quanto riguarda la temperatura, ed in generale sarà sempre teoricamente possibile trovare una terza sostanza, che abbassi talmente la temperatura da far sì che il punto di massimo corrispondente al composto giaccia in un intervallo di temperatura inferiore a quello (n) al quale il prodotto stesso si scompone.

Questo in altri termini è quanto succede quando due sostanze, le quali non dimostrano di formare composto d'addizione qualora si studi l'andamento della curva di congelamento, lasciano poi isolare il composto se sono messe a cristallizzare da un solvente appropriato. Ciò significa, come si sa, che la curva di stabilità del prodotto d'addizione è inferiore (sempre per quanto riguarda la temperatura) a quella dei singoli componenti.

Ora che le cognizioni teoriche riguardanti gli equilibrî in sistemi ternarî sono, per opera specialmente di Bancroft, Roozeboom, Schreinemakers e loro allievi, assai estese, può tornare utile di servirsi qui della rappresentazione diagrammatica triangolare proposta da Roozeboom [1] ed ora generalmente adottata, per stabilire la via da seguirsi quando si voglia ricercare la composizione quantitativa di un prodotto di addizione, il quale si origina fra due sostanze, ma che non ha un punto di fusione suo proprio (fig. 1; II).

Per vero, se si hanno tre corpi A B C (fig. 2) di cui due A B formino tra loro un composto instabile, che per semplicità immaginiamo costituito da una molecola di A e una di B, come accenna la curva A c b B che rappresenta (rovesciata sul piano del foglio) la faccia del prisma su cui viene a trovarsi raffigurato l'equilibrio tra A e B, e se C non reagisce nè è isomorfo con questi corpi, allora tutte le sezioni del prisma, che avranno per proiezioni ortogonali (sul piano del triangolo di base) delle rette parallele al lato A_1 B_1 (come ad esempio a_1 m_1 n_1 p_1 ecc.) taglieranno le superficie delle varie fasi solide, che si separano per prime, secondo curve simili alla A c b B e naturalmente tutte queste curve giaceranno ad una temperatura tanto più bassa quanto più la sezione è fatta lontana dalla faccia A_1 B_1 AB. È evidente che la sezione non dovrà effettuarsi troppo vicino a C_1 poichè allora finirà per tagliare solamente la superficie di cristallizzazione di C. Teoricamente sarà sempre possibile scegliere C in modo che esso abbassi convenientemente il punto di fusione di A e B.

[1] Zeit. phys. Ch., 1894, *15*, 147.

La curva (in parte ipotetica nel caso di un composto che non ha un punto di fusione suo proprio) che è luogo dei punti di massimo di tutte le curve risultanti dalla intersezione di piani paralleli alla faccia A_1 B_1 AB colla superficie di separazione del composto, avrà per proiezione ortogonale la retta C_1 d_1 poichè abbiamo ammesso che il prodotto di addizione risulti di una molecola di A e una di B, ed inoltre le figure sono costruite calcolando le concentrazioni in molecole per 100 molecole di miscela: se su questa retta

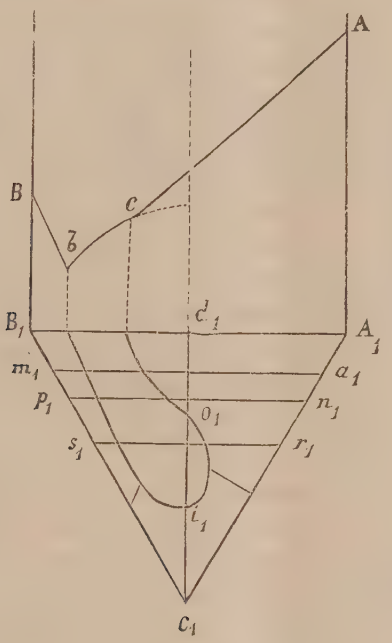


Fig. 2.

C_1 d_1 il punto o_1 avrà una temperatura inferiore a quella di scomposizione del composto (punto n fig. 1) allora tutte le altre sezioni parallele ad n_1 o_1 p_1 dalla parte di C_1 e che tagliano la superficie di cristallizzazione del composto, dovranno mostrare nella curva del composto un massimo corrispondente alla sua composizione quantitativa.

Teoricamente il massimo è effettuabile tutte le volte che o_1 non coincide col punto i_1 (che si può anche considerare come il punto eutettico fra C ed il composto d'addizione, qualora si prenda in esame non più il sistema ternario A B C, ma quello binario — C e composto — a cui il ternario può dare diede origine); praticamente occorre invece che i due punti o_1 i_1 siano alquanto distanti, anzi quanto più saranno distanti tanto più sarà facile l'esperienza relativa.

Le condizioni migliori per l'esperienza sono quelle in cui C, oltre rispondere alle qualità esposte prima, abbassi di molto la temperatura di soli-

dificazione di A e di B e che i punti eutettici dei tre sistemi binarî — AC; BC; C e prodotto d'addizione — siano vicini a C.

Meglio che le parole valgono le figure 3-4-5 a mettere in rilievo i casi in cui è sperimentalmente effettuabile il massimo nella curva di un composto. In tutte, il campo *a b c d* corrisponde a quello di separazione del prodotto d'addizione come fase solida: in esse è ammesso per semplicità che

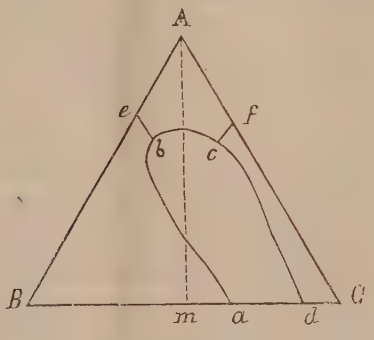


Fig. 3.

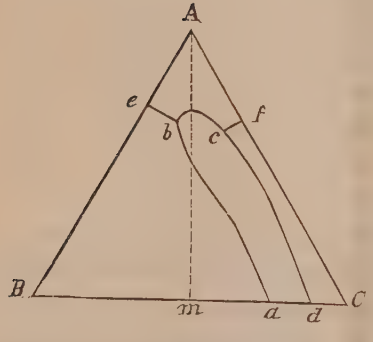


Fig. 4.

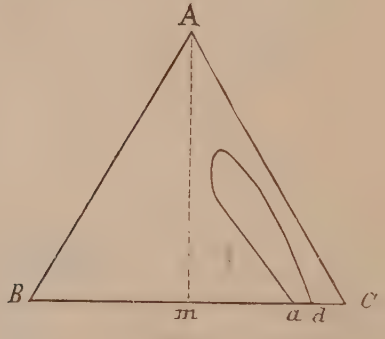


Fig. 5.

il prodotto d'addizione risulti da una molecola di A e una di B. Nella 3 il massimo è facilmente effettuabile sperimentalmente; nella 4 difficilmente; nella 5 evidentemente è impossibile a raggiungersi.

Naturalmente, se il prodotto d'addizione fra due sostanze avesse un'altra composizione o se fra le due sostanze A e B prese da sole si formasse più di un composto, di cui uno instabile, e se ne volesse stabilire con questo metodo la composizione quantitativa, allora evidentemente la questione si complicherebbe. Non è qui però il caso di discutere le combinazioni possibili.

Vedremo in una prossima Nota come l'esperienza confermi la teoria.

Chimica. — *Osservazioni ad una Nota sulla velocità di cristallizzazione di miscele isomorfe* (1). Nota di M. Padoa, presentata dal Socio G. Ciamician.

Nel Centralblatt del 19 giugno u. s. è comparso il riassunto di una Nota di A. Bogojawlenski e N. Ssacharow (pubblicata nelle Schriften der Dorpater Naturforscher-Gesellschaft) sulla velocità di cristallizzazione delle miscele isomorfe. Ritengo necessario, in seguito a questa Nota, di fare alcune osservazioni per ciò che mi riguarda, essendomi per primo occupato dell'argomento (2).

A quanto sembra questi autori hanno creduto necessario ritornare a sperimentare sull'argomento, in parte con sostanze diverse da quelle da me impiegate, ritenendo inesatte le mie conclusioni in proposito; io sono, al contrario, convinto che queste nuove esperienze concordano con le mie, e però conducono necessariamente alle stesse conclusioni. B. e S. si sono preoccupati di sperimentare con sostanze di cui si potesse determinare il massimo della velocità di cristallizzazione (K. G.), e tali che questo massimo fosse mantenuto per un intervallo abbastanza esteso di temperature; introducendo poi in esse varie quantità di corpi notoriamente capaci di dare soluzioni solide, determinarono per ogni miscela la K. G. massima. Ottennero così delle serie di valori per la K. G. massima di miscele binarie in tutte le proporzioni.

Nelle mie esperienze impiegai alcune sostanze per le quali il massimo della K. G. è bene osservabile, come l'azobenzolo e la α naftilammina; ma anche altre di cui quel massimo si manteneva soltanto per brevissimo intervallo di temperature, ed altre ancora per le quali esso non era praticamente raggiungibile; nei due casi ultimi paragonavo le K. G. delle sostanze pure e delle miscele per uguali sopraraffreddamenti; ciò è perfettamente lecito, trattandosi di raggiungere dei risultati puramente qualitativi, cioè di apprezzamento sulla entità delle diminuzioni di K. G. prodotte dalle sostanze che dànno soluzioni solide in confronto di quelle che non le dànno; d'altra parte nessuna legge fisica o matematica riguardante l'incremento della K. G. coll'aumentare del sopraraffreddamento, vieta di paragonare le K. G. di due miscele ugualmente sopraraffreddate anche quando non sia raggiunto il massimo della K. G. o quando tale massimo non si mantenga per un certo intervallo.

(1) Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Bologna.

(2) Questi Rendiconti, 1904, I, 329. In mancanza della Nota originale degli autori citati debbo riferirmi al resoconto, d'altronde abbastanza esteso, del Centralblatt.

Nelle esperienze mie non mi curai di sperimentare con serie complete di miscele, limitandomi ad osservare l'andamento delle K. G. per piccole concentrazioni. Ciò posto, veniamo a considerare i risultati miei e quelli degli autori citati.

Dalle mie esperienze io concludevo che « l'aggiunta ad una sostanza, di corpi che con essa dànno soluzioni solide, non ne diminuisce o ne diminuisce di poco la K. G.; in ogni caso l'entità di tale diminuzione è legata con quella delle anomalie crioscopiche ». Le ultime parole significano, secondo il mio debole parere, che quando le anomalie crioscopiche sono piccole, le diminuzioni della K. G. sono relativamente grandi, e viceversa. Ora, che cosa scoprono Bogojawlenski e Ssacharow? Che « le curve delle massime K. G. delle soluzioni solide sono dello stesso tipo delle curve di fusione »; cosa che naturalmente corrisponde alla mia affermazione precedente e che io pure avrei potuto dire se non mi fossi limitato alla considerazione di miscele a basse concentrazioni.

Altra conclusione degli autori citati è che le K. G. di miscele isomorfe variano continuamente con la composizione; forse non era necessario intraprendere lunghe esperienze per giungere a questa conclusione. In ogni caso, se Bogojawlenski e Ssacharow hanno creduto di dare maggior estensione alle mie esperienze, non trovo in ciò nulla a ridire; ma se hanno inteso con le loro esperienze di smentire i miei risultati, io credo aver mostrato come non abbiano ben raggiunto lo scopo.

Chimica. — *Azioni catalitiche dei metalli suddivisi sui composti azotati.* Nota di M. Padoa e C. Chiaves, presentata dal Socio G. Ciamician.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Diffusione di elettroliti in soluzione acquosa* (1). Nota di B. L. Vanzetti, presentata dal Socio G. Koerner.

Era certamente interessante, per lo studio della diffusione degli elettroliti nell'acqua in relazione con le mobilità elettrolitiche dei corrispondenti loro ioni, di confrontare tra di loro gli alogeni nella formazione del setto di sale d'argento insolubile, dato che i loro pesi relativi ed i valori delle mobilità elettrolitiche sono tra di loro in aperto contrasto (infatti abbiamo per Cl', Br', I', vicino ai pesi relativi 35.5-80-127, le velocità di migrazione 65,44-67,63-66,4), ed hanno inoltre sul gruppo dei metalli alcalini (2) il vantaggio di dare dei sali veramente insolubili.

(1) Lavoro eseguito nel Labor. di chim. organ. della R. Scuola super. di Agricoltura di Milano.

(2) Vedi Comunicaz. preced. Rend. Accad. Lincei, 1907, 2° sem., fasc. 9°, pag. 655.

Ma siccome nelle gelatine questi sali degli alogeni non dànno, incontrandosi col nitrato di argento, dei setti nettamente formati ed anzi il fenomeno della loro precipitazione appare, specie nel caso dell'Ag I, direttamente influenzato dalla presenza della gelatina, così ho pensato di eliminare senz'altro la gelatina in considerazione anche dal fatto, ormai per più prove accertato, che in molti casi essa ritarda la formazione dei precipitati, favorendo il fenomeno della sovrasaturazione e la formazione di soluzioni di tipo colloidale da parte dei sali insolubili che in essa traggono origine.

Sostituito adunque il tubo di gelatina delle precedenti esperienze con un capillare ad ⌐¬, lo riempivo di acqua distillata e ne immergevo le estre-

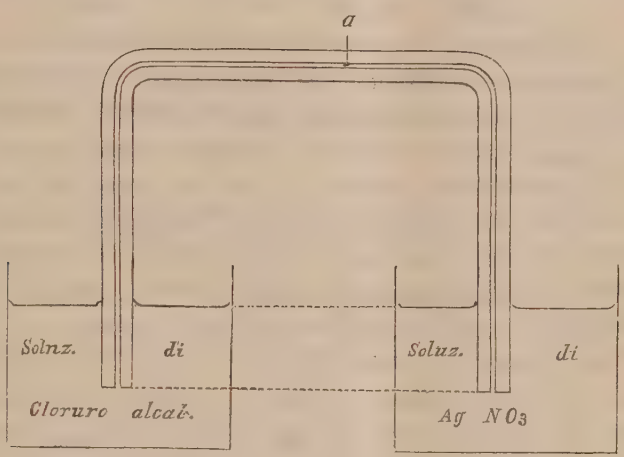


Fig. 1.

mità nelle due soluzioni contenenti i sali che attraverso il capillare dovevano diffondere ed incontrarsi per formare in esso il precipitato. Dopo un certo tempo, che dipende soprattutto dalle dimensioni del tubo, compariva in esso un piccolo setto (*a* della fig. 1), il quale lentamente ingrossava propagandosi (nei casi osservati) verso la soluzione del sale che diffondeva più lentamente.

Se l'esperienza deve servire solo a scopo qualitativo, essa è estremamente semplice; però, se deve fornire delle misure sulla velocità di diffusione, diventa molto delicata e dev'essere preparata con molta cura. Bisogna soprattutto aver riguardo alle condizioni idrostatiche, affinchè non si verifichino spostamenti per azione di sifone, o nell'interno del capillare non avvengano versamenti di liquido o formazioni di correnti, che vadano a turbare il fenomeno tranquillo e regolare della diffusione. Occorre adunque, per soddisfare alla prima esigenza, che il livello dei due liquidi, messi in comunicazione mediante il capillare, sia eguale, che le anse di quest'ultimo siano di egual lunghezza e per una eguale lunghezza peschino nel liquido: e che

finalmente le due soluzioni opposte abbiano la stessa densità. Perchè non avvengano versamenti, basterà poi che la parte media del capillare sia messa in posizione ben orizzontale e sia piuttosto corta. Alcune prove preliminari mettono subito all'erta sulle precauzioni che si devono prendere.

Le soluzioni da sperimentare furono adunque preparate in modo che la loro densità fosse identica nelle identiche condizioni e precisamente eguale a 1,1238 a 28°, corrispondente alle concentrazioni rispettive:

per KCl — 21.25 in 100 cc. di soluzione
» K Br — 18,15 » »
» K I — 17.50 » »
» $AgNO_3$ — 15.40 » »

Come è ben naturale, le prove con i tre sali si eseguivano contemporaneamente ed in condizioni identiche di temperatura, di livello liquido, ecc.

I risultati di 16 osservazioni, fatte con tubi di varia lunghezza ed aventi le anse più o meno lunghe rispetto al tratto orizzontale, diedero i risultati qui appresso riportati:

Lunghezza del capillare in mm.	Punto in cui si forma il precipitato di					
	Ag Cl		Ag Br		Ag I	
	a	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*
120	64.5	53.7	62.5	52.1	59.5	49.6
120	64.0	53.3	62.0	51.7	58.5	48.8
120	64.5	53.7	62.5	52.1	58.5	48.8
82.5	44.0	53.3	43.0	52.1	41.0	49.7
82.5	44.5	53.9	43.5	52.7	41.0	49.7
95.5	54.5	57.1	54.0	56.5	53.0	55.5
95.5	53.5	56.0	52.5	54.9	51.5	53.9
95.5	54.0	56.5	55.0	57.6	54.0	56.5
134	75.0	56.0	73.0	54.5	68.0	50.7
134	75.0	55.9	73.0	54.5	74.0	55.2
134	75.5	56.0	73.0	54.5	74.0	55.2
95.5	56.0	58.6	57.0	59.7	54.0	56 5
82.5	46.5	56.4	45.5	55.1	42.5	51.5
82.5	46.0	55.8	45.5	55.2	42.0	50.9
134	74.0	55.2	74.0	55.2	69.5	51.9
134	74.0	55.2	74.0	55.2	73.0	54.5
	Media	55,4		54.6		52,3

(*a* significa la distanza del setto di sale insolubile di Ag, contata in mm. da sinistra, verso la soluz. di $AgNO_3$; *b* è lo stesso valore riferito ad un tubo di 100 mm. di lunghezza).

Quello che dà subito nell'occhio, quando si abbiano presenti le esperienze coi cloruri in gelatina, è che il punto d'incontro dei due sali non è lo stesso; infatti, mentre nel tubo di gelatina il precipitato si formava a circa 65, contando in mm. sulla stessa misura dalla parte del cloruro alcalino, qui invece si forma a circa 55. Può questo attribuirsi alla formazione nella gelatina, per impurezze in essa contenute, di tracce di Ag Cl, le quali ostacolerebbero un poco il procedere del sale d'argento solubile?

Inoltre si vede come tutti e tre i sali di argento degli alogeni si formano pressochè nello stesso punto e precisamente a 55.4 il cloruro, a 54.6 il bromuro ed a 52,3 il ioduro, mentre il calcolo in base alla legge di B. P. prevederebbe le posizioni 63.6-53.7-47.9.

Certo è, che se errore di apprezzamento o di lettura può farsi, esso è più probabile nel caso del cilindro di gelatina, che in quello del tubo capillare, dove, per la sua nettezza e per la comparsa improvvisa, il setto caratteristico si segnala subito e con tutta facilità.

Vogliamo ora vedere se si può spiegare la formazione dei 3 setti diversi nei punti indicati, usufruendo del concetto presupposto, che il regime della velocità di diffusione sia dato almeno in gran parte dal valore delle mobilità elettrolitiche degli ioni in causa. In realtà se la soluzione salina man mano che diffonde si mantiene omogenea rispetto al suo contenuto in anioni e cationi, è naturale che entri in giuoco non solo la velocità dell'ione che ci interessa, ma anche quella dell'ione di carica opposta che l'accompagna. Come questi due valori si influenzino reciprocamente noi non possiamo ora sapere; si può tuttavia supporre che si abbia come effetto una velocità — da attribuirsi alla coppia ionizzata —, che sia la media aritmetica delle velocità dei due ioni formanti il sale che diffonde; s'intende che nel caso di sali facilmente ionizzabili, come son quelli che ci occupano, la quantità di sale diffusa nel capillare si può considerare praticamente dissociata in modo completo. Si avrebbe così che essendo la velocità di migrazione dei due ioni $Ag^{\cdot}$ ed NO_3' rispettivamente 54.02 e 61.68, alla molecola ionizzata ($Ag^{\cdot} + NO_3'$) spetterebbe una velocità di diffusione media $\frac{54.02 + 61.68}{2} = 57.85$; per la coppia ($K^{\cdot} + Cl'$) una velocità $\frac{64.67 + 65.44}{2} = 65.05$; per ($K^{\cdot} + Br'$) $\frac{64.67 + 67.63}{2} = 66.15$, e per ($K^{\cdot} + I'$) $\frac{64.67 + 66.4}{2} = 65.33$. E poichè il cammino percorso dai due sali concorrenti a pari condizioni è necessariamente in rapporto diretto con le velocità di diffusione, se ne calcolerebbe con tutta facilità il punto di incontro, che, nel nostro caso, riferendoci ad un tubo di 100 mm. di lunghezza, sarebbe dato dai seguenti valori:

per Ag Cl — 52.9
» Ag Br — 53.3
» Ag I — 53.1

valori, i quali si avvicinano in modo sorprendente a quelli trovati nella esperienza (55.4-54.6-52.3) e più si avvicineranno qualora si tenga conto di alcuni fatti che spiegano la precessione del cloruro rispetto agli altri sali. E cioè non tanto la maggior concentrazione, effettiva o calcolata in mole, del cloruro alcalino in confronto a quelle del bromuro e dell'ioduro, la quale non porterebbe, come sappiamo, una differenza molto sensibile nel percorso fatto da sale, quanto il fatto che il cloruro di argento è un po' più solubile che gli altri due sali, e ciò fa sì che si debba raggiungere una maggior concentrazione fra i due reagenti che s'incontrano, prima che avvenga una precipitazione. Infatti si osserva che, mentre la formazione del setto di Ag Br e di Ag I si formano quasi contemporaneamente, perchè probabilmente la velocità un pochino maggiore del bromuro compensa la sua solubilità un poco più elevata, il setto di cloruro di argento si forma alcune ore più tardi. È chiaro però che, se le velocità di diffusione dei due sali concorrenti fosse identica, il precipitato dovrebbe formarsi nello stesso punto indipendentemente dalla sua maggiore o minore solubilità, essendo invece la velocità del sale di argento minore, la precipitazione seguirà un po' più dalla sua parte. I diagrammi seguenti, in cui le curve *aa* e *bb* rappresentano le concentrazioni dei due sali concorrenti, in due momenti diversi, dopo avvenuto l'incontro, spiegano chiaramente i due casi possibili:

1) i due sali hanno la stessa velocità di diffusione:

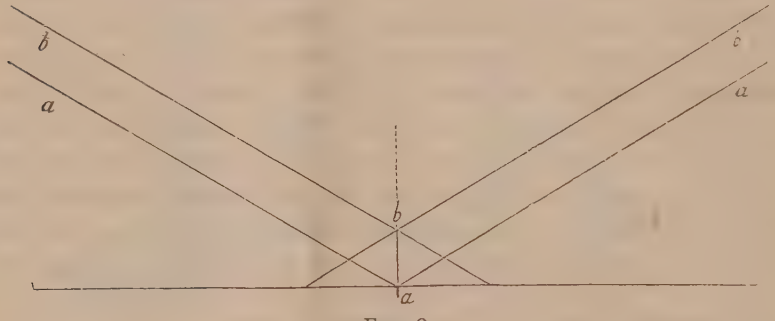


Fig. 2.

il precipitato si formerà sempre nello stesso punto, che è quello che segue il primo incontro e su cui cade la perpendicolare *a b*, indipendentemente dalla solubilità del sale formatosi;

2) uno dei sali diffonde più rapidamente dell'altro (v. fig. 3):

il precipitato non si formerà nel punto *a* dove avviene il primo incontro delle soluzioni, ma più a destra in *a*, dalla parte del sale che diffonde meno rapidamente, appena si sarà raggiunta la concentrazione limite.

Questo spostamento si può del resto calcolare, quando si conoscano le posizioni delle linee *aa* e *bb*, vale a dire le concentrazioni delle soluzioni

nel capillare, e ciò si può avere applicando la equazione di Stephan che esprime algebricamente la legge di Fick.

Riassumendo brevemente, questo è adunque il risultato delle mie esperienze: cloruro, bromuro ed ioduro di potassio percorrono nello stesso tempo un cammino pressochè eguale attraverso a tubi capillari, che contengono il solvente puro: acqua. Il cammino percorso da questi sali, di confronto col nitrato di argento si rende manifesto per l'incontro di soluzioni opposte con formazione di un precipitato di sale insolubile di argento. Questo percorso pare si trovi in rapporto diretto con la velocità di migrazione elettrolitica dei ioni singoli componenti i sali in questione.

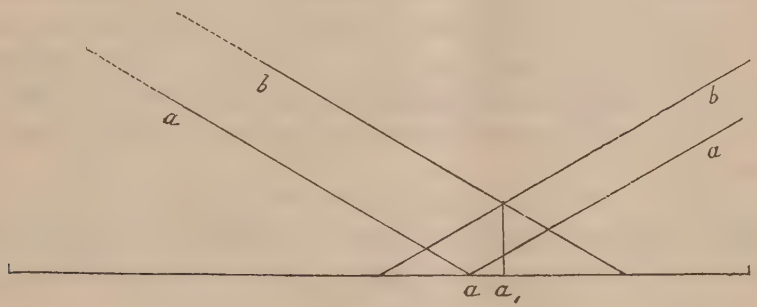


Fig. 3.

E qui è opportuno ricordare che gli studî di Schützemberger hanno dimostrato, per altra via, che i coefficienti di diffusibilità di K Cl, K Br, K I sono tra loro sensibilmente eguali; altri autori poi recano delle esperienze in cui apparisce che i composti del cloro diffondono un po' più lentamente che quelli degli altri due alogeni. Se poi si confrontano i dati forniti da Beilstein e da altri sulla diffusibilità dei cloruri dei metalli alcalini: K, Na, Li, ne risulta che la velocità maggiore spetta al cloruro del metallo più pesante, al K, poi seguono il Na ed il Li, precisamente come avviene per i valori delle velocità di migrazione di questi metalli allo stato di catione, le quali nello stesso ordine decrescono (64.67-43.35-33.44).

Se prendiamo anzi i dati di Beilstein, il quale, mettendo come coefficiente di diffusione del KCl il valore 1, trova di confronto per il sal di Na un coefficiente di diffusibilità $= 0.8337$, si può osservare una corrispondenza sorprendente con lo sperimento, quando si calcoli, nel modo sopra accennato, dalle mobilità elettrolitiche questo coefficiente: esso infatti risulterebbe eguale a 0.8376.

Senza però voler dare un'importanza assoluta a questa interpretazione del fenomeno, che del resto è anche in armonia con le vedute su espresse da Nernst (1), e senza entrare in discussioni, che per ora potrebbero parere premature data la qualità delle ricerche, per sè stesse molto delicate, giacchè

(1) Zeitsch. f. phys. Chem., II, pag. 619-620 (1888).

verosimilmente le cose saranno ben lungi dall'avere una tale semplicità, io mi limito qui a segnalare questi fatti, per mettere in evidenza la importanza che ha la eliminazione delle gelatine nello studio di questi fenomeni e la grande semplicità che in questo modo si può raggiungere, purchè si esperimenti sempre di confronto al fine di eliminare le cause di errore derivanti da cambiamenti di temperatura o da altre influenze esterne. Le prove sono quindi da moltiplicarsi in questo senso, e, io credo, potranno portare uno sprazzo di luce sul comportamento fisico-chimico delle soluzioni in generale e serviranno a dirimere alcuna fra le tante controversie che ancora si agitano su tale argomento e mettono di fronte i dati più disparati che i diversi autori dedussero fin qui dalle loro esperienze. A ciò si dovrebbe riuscire allargando il campo di osservazione e portando alla prova, come è mia intenzione di fare, non soltanto le soluzioni saline, ma anche prodotti più complessi, e in solventi diversi, traendo profitto, oltre che dall'osservazione dei fenomeni di precipitazione, anche dalle reazioni colorate inorganiche ed organiche.

Mineralogia. — *Intorno alla tormalina dell'Asinara* (Sardegna) (1). Nota del dott. Aurelio Serra, presentata dal Socio G. Strüver.

Molto è discussa la complicata natura chimica di qnesto minerale, per cui non mi par privo d'interesse riferire i risultati d'una analisi da me compiuta sulla tormalina dell'Asinara, ove essa trovasi in una roccia pegmatitica in grossi cristalli. Questi sono neri, non terminati all'estremità e presentano tinta uniforme in tutta la loro estensione.

Nel procedere alle diverse determinazioni mi valsi del metodo indicatö dal Jannasch (2) per i silicati complessi e senz'altro espongo i valori centesimali ottenuti:

SiO_2	35,43
B_2O_3	9,72
Al_2O_3	37,29
FeO	5,65
TiO_2	0,56
P_2O_5	tracce
MnO	0,89
CaO	1,10
MgO	4,60
Na_2O	2,27
K_2O	0,64
H_2O a 100°	—
H_2O al calor rosso	1,50
Fl	0,12
Peso specifico = 3,08.	99,77

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Mineralogia della R. Università di Sassari.

(2) Jannasch: Praktischer Leitfaden der Gewichtsanalyse pag. 306.

Il prospetto che segue nella colonna I dà le suddette parti dedotte delle quantità di TiO_2, MnO, CaO, K_2O, la colonna II le corrispondenti percentuali, la III il numero delle molecole ivi contenute, la IV le stesse quantità riferite a 100:

	I	II	III	IV
SiO_2	35,43	36,73	60,81	41,82
B_2O_3	9,72	10,08	14,40	9,90
Al_2O_3	37,29	38,66	37,82	26,01
FeO	5,65	5,86	8,15	5,61
MgO	4,60	4,77	11,82	8,14
Na_2O	2,27	2,35	3,78	2,60
H_2O	1,50	1,55	8,61	5,92
	96,46	100,00	145,39	100,00

Nella V, VI, VII, figurano rispettivamente i numeri esprimenti gli atomi metallici delle molecole della colonna III, gli stessi atomi riferiti a 100, gli atoni di ossigeno legati ai metalli:

	V	VI	VII
Si	60,81	28,96	33,09
B	28,80	13,71	29,91
Al	75,64	36,02	31,43
Fe	8,15	3,88	1,11
Mg	11,82	5,63	3,75
Na	7,56	3,60	1,25
H	17,22	8,20	65,60
	210,00	100,00	166,14

Questa tormalina sarebbe quindi espressa dalla formula

$$Si_{29}\ B_{14}\ Al_{36}\ Fe_4\ Mg_6\ Na_4\ H_8\ O_{166}\ (^1).$$

Per quanto riguarda la composizione chimica parrebbe avere una certa corrispondenza con quella verde-nera dell'Elba analizzata da Rammelsberg (²). — Il tono verde della tinta di questa, ritengo debba attribuirsi al tenore relativamente elevato di MnO. — Le due tormaline si differenziano un po'

(¹) Ottenni la seguente formula calcolandola col metodo comunemente seguito:

$$16\,SiO_2\ .\ 4\,B_2O_3\ .\ 10\,Al_2O_3\ .\ 2\,FeO\ .\ 3\,MgO\ .\ Na_2O\ .\ 2\,H_2O\ .$$

(²) Rammelsberg: Pogg. Ann. 1870, 139, 379.

per il contenuto di silice, più sensibilmente per quello di FeO e MgO e per contro in modo notevole si corrispondono le quantità di alcali e di B_2O_3.

Una certa analogia si avrebbe anche con quella recentemente analizzata da Grubenmann (1) (in Zürich) cui corrisponderebbe anche il peso specifico (3,13 — 3,08). Di entrambe riporto i risultati:

	da Rammelsberg	da Grubenmann
SiO_2	37,14	35,39
TiO_2	—	0,24
B_2O_3	9,37	8,42
Al_2O_3	34,15	34,81
FeO	10,52	11,83
MnO	1,87	—
MgO	1,68	2,77
CaO	—	0,56
Na_2O	2,30	1,89
K_2O	0,75	0,89
Li_2O	0,32	—
H_2O	1,90	2,80
Fl	0,47	0,23
	100,47	99,83

Bacteriologia agraria. — *Intorno al processo microbiochimico d'ammonizzazione nel terreno agrario.* Nota del dott. R. Perotti, presentata dal Socio G. Cuboni.

Ricerche di laboratorio ed esperienze di campo, che altri ed io in questi ultimi tempi eseguimmo, hanno dimostrato che dei due principali prodotti i quali formano la base della concimazione con il « kalkstickstoff » — la calciocianamide e la diciandiamide — nelle ordinarie condizioni di cultura, il primo viene ammonizzato, il secondo no; chè, anzi, per l'utilizzazione del primo l'ammonizzazione è indispensabile, comportandosi esso come un potente veleno verso la pianta.

Il processo con il quale l'azoto calciocianamidico passa in azoto ammoniacale, se non esclusivamente, è prevalentemente un fatto biochimico. Löhnis per il primo lo ha studiato con metodi, i quali non difettano di mende (2).

(1) *Ueber Pneumatolyse und Pegmatite mit einem Anhange über den Turmalinpegmatit vom Piz. Cotschen in Unterengandin* (Vierteljahrschr. der Naturforsch. Geselsch. in Zurich 1904, 49, 376-391).

(2) F. Löhnis, *Ueber die Zersetzung des Kalktickstoffs*, Centr. f. Bak. II, 1905, nn. 3-4, 12-13.

Io esaminai il suo lavoro rilevando queste e procurando di stabilire fin dove esse potessero infirmarne le conclusioni (1). Dalla mia critica e dalle mie ricerche, avviate per una nuova via, risultò che il fenomeno dell'ammonizzazione bacterica della calciocianamide era un fatto evidentissimo, del quale ottenne recentemente un'ulteriore conferma l'Ashby (2).

Studiando le curve della formazione dell'ammoniaca dalla calciocianamide, si rileva facilmente come esse seguano un tracciato molto irregolare che non permette di assegnare al fenomeno il valore di una fermentazione; soprattutto, particolarmente, perchè esso si determina soltanto per la trasformazione di rilevanti quantità di materiale dinamogenetico. Aggiungasi anche la circostanza che presenta il composto di possedere in sè dei legami chimici i quali, secondo le attuali conoscenze, non possiamo ritenere facilmente adatti ad una combustione respiratoria, ed apparirà di leggeri l'opportunità di dare un'interpretazione scientifica al fenomeno in questione, la quale s'accordi con quanto è noto circa le attività funzionali che un organismo è capace di esplicare.

Finora il processo di ammonizzazione che si compie nel terreno, e che costituisce l'ultimo termine del ciclo che subiscono le sostanze organiche verso la loro mineralizzazione, fu considerato esclusivamente come un processo correlativo di un atto fermentativo, dovuto ai microrganismi terricoli i quali, per la maggior parte, traggono l'energia che ad essi necessita, indirettamente con la demolizione delle sostanze carbonate. La fermentazione putrida era la base del processo: fenomeno complesso, del quale non sono note con precisione tutte le fasi nè i prodotti primarî. L'ammoniaca, però, formasi costantemente in esso come Marchal, Wiley (3), Wehmer (4), Butkewitsch (5) ed Emmerling (6) studiarono, sperimentando con sostanze albuminoidi di varia natura (peptone Witte) per azione di bacteri, muffe e blastomiceti. Interessano in proposito i risultati dell'Emmerling con i quali è dimostrato che, contrariamente a quanto avviene per i diamminoacidi, tutti i principali monoaminoacidi, eccezione fatta per la leucina e la fenilalanina, sono capaci di venire nel processo putrefattivo ammonizzati.

Ma tali conoscenze possedute intorno all'argomento, fin troppo limitatamente, oltrechè non determinare la natura del fenomeno, non possono applicarsi alla spiegazione dell'ammonizzazione bacterica della calciocianamide

(1) R. Perotti, *Se la scomposizione della calciocianamide possa avvenire per mezzo dei bacteri.* Arch. farm. sperim., anno V, vol. V.

(2) Confr. ref. in Staz. sperim. agrarie ital., n. 8, pag. 763, 1906.

(3) Chem. News, 1897, n. 1954; confr. anche Muntz e Condon, *Comp. rend.*, CXVI, pag. 395 (1893).

(4) Iust. botan. Jahresber., 1892, Bd. I, s. 192.

(5) Jahrb. wiss. Bot., XXXVIII, pag. 147, 1902.

(6) Cent. f. Bak, X, 273, 1903.

che ha una singolare costituzione chimica e la cui caratteristica è quella di presentare tutte le proprietà di una sostanza eminentemente venefica. È una circostanza questa, la quale ha fornito a me l'occasione di passare da un caso speciale ad alcune considerazioni d'indole generale sul processo ammonizzante del terreno per illustrare una nuova causa di esso, la quale deve essere presa nella dovuta considerazione ora che, abbandonandosi alcuni pregiudizî, si vuol profittare di nuove sorgenti di azoto nella concimazione agraria.

Nel mio caso speciale, adunque, per risultato concorde di numerose sperimentazioni, abbiamo due sostanze: una, la calciocianamide potentemente venefica e che viene, malgrado ciò, per un processo biochimico ammonizzata; l'altra, la diciandiamide, non venefica, e che non viene ammonizzata, anzi direttamente utilizzata da non pochi organismi. Le ragioni di questo differente comportamento, che vanno ricercate nelle differenti proprietà dei due composti, si debbono — secondo me — al fatto stesso del forte potere venefico dalla prima sostanza posseduto. Difatti, non poche osservazioni hanno permesso di stabilire che allorquando la pianta trovasi in presenza di un elemento venefico estraneo alla composizione del proprio organismo od allorquando qualcuno dei suoi costituenti raggiunge dosi così elevate che lo rendano tale, lo elimina con una grande facilità o con la separazione di determinati organi dove esso va ad accumularsi o con l'esplicazione di uno speciale potere autolitico. Così ad es. fu accertato che i sali di rame, assorbiti dalla pianta, vanno ad accumularsi in alcune foglie ch'essa lascia poi cadere; e si verificò anche che la pianta è capace di eliminare i composti azotati, che eventualmente si accumulino in essa fino a raggiungere una dose nociva, trasformandoli in ammoniaca.

Anzi, sulla formazione autolitica dell'ammoniaca nella pianta abbiamo una serie di lavori i quali mirano a precisarne le cause, il meccanismo, la importanza.

A lato delle ricerche di Schulze (1) e di Castoro (2), che accerttarono per primi la produzione di ammoniaca durante la germinazione di alcune piante, e di quelle di Butkewitsch nelle quali si verificò lo stesso fatto durante l'anestesia con etere e toluolo dei germi, dobbiamo ricordare quelle di Hirschler (3), Kutscher (4), Zunz (5), Cohnheim (6), dimostranti la produzione di ammoniaca nella demolizione delle sostanze albuminoidi a mezzo degli enzimi proteolitici, in quanto che contribuirebbero a dare una spiegazione

(1) Landw. Jahrb., XXXV.
(2) Zeit. f. phys. Ch., Bd. L.
(3) Zeit. f. phys. Ch., Bd. X.
(4) *Endproduckte der Trypsinverdauung*, 1899.
(5) Zeit. f. phys. Ch., Bd. XXVIII.
(6) Zeit. f. phys. Ch., Bd. XXXV.

enzimatica del fenomeno. Meglio d'appropriarsi al nostro caso sono gli studî di Gonnermann (1), Lang (2), e Schibata (3), che ottennero la formazione dell'ammoniaca dagli aminoacidi nell'autodigestione con organi animali e con funghi, per i quali si potrebbe trarre qualche luce anche sulla questione se l'ammoniaca si formi direttamente dagli albuminoidi o dai loro primarî prodotti di scomposizione. Tuttavia neppure un recente studio dello Zaleski (4) riesce a chiarire in qualche modo questo punto, per il quale si è ancora costretti a riferirci all'ipotesi dello Schulze (5), che ammette la formazione dell'ammoniaca a spese dei prodotti primari. Nè maggior valore di un'ipotesi ha il significato che si vuol attribuire all'ammoniaca, in tal modo prodotta, per la sintesi dell'asparagina, della glutamina e della sostanza proteica, benchè essa sia validamente suffragata dai lavori di Mazè (6), di Treboux (7) e di Artari (8).

Comunque, è sicuramente provato che l'organismo vegetale è capace di dar luogo ad un processo di produzione autolitica di ammoniaca e questo è a credersi si verifichi nel caso dell'ammonizzazione bacterica della calciocianamide. Essendo la calciocianamide velenosa, i microrganismi che per speciali condizioni locali o di resistenza specifica sfuggono alla morte, esplicherebbero su di essa la loro attività autolitica; essendo la diciandiamide innocua, mancherebbe la ragione biologica perchè questa attività venisse esplicata.

Ma poichè l'azione venefica di un determinato composto chimico è relativa oltre che alla composizione chimica anche alla sua concentrazione — per dare un punto di appoggio sperimentale alla mia teoria — fui indotto a ricercare se, aumentando la concentrazione della diciandiamide, venisse anche questa ammonizzata. I risultati che ottenni furono positivi.

Procedetti nel seguente modo:

In quattro grandi Erlenmeyer preparai 300 cm^3 della soluzione minerale priva d'azoto:

Fosfato bipotassico	1.0
Cloruro di calcio	0.1
Solfato di magnesio	0.3
Cloruro sodico	0.1
Cloruro ferrico	0.01
Acqua	1000

(1) Pfluger's Arch. f. gen. Phys, Bd. 89.

(2) Beiträge zur chem. Physiol. und Patol., Bd. V.

(3) Ibid.

(4) W. Zaleski, *Ueber die autolytische Ammoniakbildung in den Pflanzen.* Ber. d. deut. bot. Gesell., XXV, pag. 357 (1907).

(5) Loco cit., e Zeit., f. phys. Ch., Bd. XXIV.

(6) Ann. Ist. Pasteur, XIV.

(7) Ber. d. deut. bot. Gesell. XXII.

(8) Jahrb. f. wiss. Bot., XLIII.

cui aggiunsi il 0.5 % di glucosio e diciandiamide purissima nelle proporzioni del 0.1, 1.0, 5.0, 10.0 % rispettivamente per ciascuna delle quattro bevute. L'ultima soluzione risultò satura per la diciandiamide.

Determinai nei liquidi l'azoto ammoniacale all'inizio ed alla fine dell'esperienza con il metodo della distillazione su magnesia usta.

Inoculate le soluzioni con gr. 0.1 di uno stesso campione di buona terra di giardino, le coltivai in termostato a 28° C. per venti giorni.

I reperti analitici furono:

N. della cultura	Concentrazione in $C_2N_4H_4$ %	Specifica della determinazione	Prelevamento del liquido di cultura cm.3	Sol. H_2SO_4 $\frac{N}{10}$ saturata cm^3	NH_3 %	Rapporto tra l'NH_3 iniziale e la finale
I.	0.1	iniziale	50.0	0.3	0.0102	2.33
		dopo 20 giorni di cultura	50.0	0.7	0.0238	
II.	1.0	iniziale	50.0	0.5	0.0170	10.51
		dopo 20 giorni di cultura	50.0	**5.2**	**0.1788**	
III.	5.0	iniziale	25.0	0.5	0.0340	8.30
		dopo 20 giorni di cultura	50.0	**8.3**	**0.2822**	
IV.	satura	iniziale	25.0	0.6	0.0408	3.16
		dopo 20 giorni di cultura	50.0	**3.8**	**0.1292**	

Per meglio illustrare questi dati eseguii anche alcune osservazioni culturali. Dopo cinque giorni di cultura cominciarono ad apparire i segni macroscopici dello sviluppo bacterico soltanto nelle bev. 1 e 2; più abbondantemente nella 2, dove fin dal sesto giorno si manifestò una copiosa formazione ifomicetica. Nelle altre due bevute lo sviluppo fu scarso; evidente però anche nella stessa bevuta 4, dove si era formato un anello fungino sulle pareti in corrispondenza della superficie del liquido. Certamente le migliori condizioni di cultura si realizzavano nella bevuta n. 2 nella quale il liquido si presentò sempre torbidissimo ed alla cui superficie si formò una coperta di muffe che tardarono molto a sporulare: peraltro è degno di nota lo sviluppo nella bevuta n. 3 e sopratutto nella n. 4, dove la diciandiamide si conteneva in soluzione satura.

In particolar modo i risultati ottenuti con queste culture, tenuto anche conto di una evidente perdita di ammoniaca dai recipienti, permettono di

riconoscere come anche in condizioni culturali oltremodo sfavorevoli gli organismi batteriacei ed ifomicetici sono capaci di esplicare la loro attività autolitica. La riproduzione sperimentale del fenomeno ottenuto esagerando le dosi di un composto come la diciandiamide, non velenoso in soluzioni diluite, e che normalmente non viene ammonizzato, mi sembra possa fornire una qualche spiegazione dell'ammonizzazione biochimica, la quale si verifica invece normalmente con la calciocianamide che ha proprietà venefiche in soluzioni diluitissime. E mi sembra anche che del fatto di questa produzione di ammoniaca da composti azotati i quali, per le loro proprietà venefiche, si vollero ritenere fin qui impropri ad usarsi come materiale concimante del terreno agrario, si debba tenere il dovuto conto sia nei processi della loro trasformazione in composti assimilabili dalle piante, sia nello stabilire le norme del loro pratico diretto impiego.

OPERE PERVENUTE IN DONO ALL'ACCADEMIA

presentate nella seduta del 17 novembre 1907.

Achiardi (G. d') — Giuseppe Grattarola Commemorazione. (Proc. verb. della Soc. Toscana di Sc. nat. Ad. 5 maggio 1907). Pisa, 1907. 8°.

Albera C. — Riassunto delle osservazioni meteorologiche fatte al Grand Hôtel du Mont Cervin in Valle d'Aosta durante la stagione estiva 1906. (Pubbl. dall'Osserv. Meteorol. del R. Collegio Carlo Alberto in Moncalieri). Perugia, 1907. 8°.

Amodeo F. — Uno sguardo allo sviluppo delle scienze matematiche nell'evo antico. (Estr. dal Vol. XLV, 14° della 2ª serie del Giorn. di Mat. di Battaglini). Napoli, 1906. 4°.

Annuario del R. Istituto nautico « Duca degli Abruzzi » di Catania. Catania, 1907. 8°.

Baschieri E. — Sulla costituzione della ilvate. (Estr. dai Proc. verb. della Soc. Toscana di Sc. Nat. Adunanza del 5 maggio 1907). Pisa, 1907. 8°.

Bassani F. e Chistoni C. — Relazione sulla opportunità di uno studio sistematico della Solfatara e dei lenti movimenti del suolo presso il Serapeo di Pozzuoli e sui mezzi più opportuni per attuarlo. (Rend. della R. Accad. delle Sc. Fis. e Mat. di Napoli, fasc. 4°, Aprile 1907). Napoli, 1907. 8°.

Berlese A. — Considerazioni sui rapporti tra piante, loro insetti nemici e cause nemiche di questi (dal « Redia ». Vol. VI, fasc. 2°, 1906). Firenze, 1907. 8°.

Berlese A. Del Guercio G. e Paoli G. — Osservazioni sopra un recente scritto relativo ad insetti nocivi all'olivo. Firenze, 1907. 8°.

Boddaert D. — Misure magnetiche nei dintorni di Torino. Declinazione e inclinazione. (Dalle Pubbl. dell'Acc. R. delle Sc. di Torino. Anno 1906-07). Torino, 1907. 4°.

Cabreira A. — Demonstração previdente do seguro Portugal previdente. Lisboa, 1907. 8°.

Cabreira A — Sur les corps polygonaux. Coïmbre, 1907. 8°.

Cabreira A. — Sobre o calculo das reservas mathematicas. Homenagen do Jornal de Seguros. Lisboa, 1907. 8°.

Cantone M. — Sugli spettri di emissione dei sali di Uranio a bassa temperatura. (Estr. dai Rend. della R. Acc. delle Scienze Fis. e Mat. di Napoli, fasc. 5° e 7°. Maggio e Luglio 1907). Napoli, 1907. 8°.

Cantone M. — Sulle variazioni di resistenza nel campo magnetico. (Estr. dai Rend. della R. Acc. delle Scienze Fis. e Mat. di Napoli. Fasc. 12. Dicembre 1906). Napoli, 1906. 8°.

Capellini G. — Mastodonti nel Museo geologico di Bologna. I. (Del Tomo IV, Serie VI delle Mem. della R. Accad. delle Scienze dell'Ist. di Bologna). Bo-

Capellini G. — Guida del R. Istituto geologico di Bologna. Bologna, 1907. 8°.

Capparelli A. — Un fenomeno di Fisica-Chimica e le sue applicazioni in Biologia. (Estr. dagli Atti dell'Acc. Gioenia di Catania. Serie 4ª, vol. XX). Catania, 1907. 4°.

Capparelli A. e Polara G. — Sui rapporti di continuità delle cellule nervose nei centri nervosi dei Mammeri a completo sviluppo. s. l. ed a. 4°.
logna, 1907. 4°.

Carito D. — La Neurastenia nella vita e nel pensiero moderno. Studio clinico e sociale. Napoli, 1907. 8°.

Dahl O. — Carl von Linne's forbindelse med Norge (Estr. dall'Udgivet af det K. Norske Videnskabers Selskab. I. Anledning af 200-aarsdagen for Linnés fodsel 23 Mai 1907). Trondhjem, 1907. 4°.

Expédition antartique belge. Résultats du voyage du S. Y. Belgica en 1897-98-99 sous le commandement de A. de Gerlache de Gomery. Rapports scientifiques publiés aux frais du Gouvernement Belge sous la direction de la Commission de la Belgica. — Zoologie. *Holothuries* par Héroaurd; *Insectes*, par divers; *Medusen* par Maas; *Ostracoden*, par Müller. Anvers, 1906. 4°.

Favaro A. — Regesto biografico galileiano della edizione nazionale delle opere. Firenze, 1907. 8°.

Gallardo A. — Importancia del estudio de las soluciones coloidales para las ciencias biologicas (publ. en los « Anales de la Soc. Cientifica Argentina », tomo LXII, pag. 113 y sig.). Buenos Aires, 1905. 8°.

Gallardo A. — La enseñanza de la Zoologia en la Universidad de Buenos Aires. (Estr. da la Revista en la Universi dad... 1907, tomo VII). Buenos Aires, 1907. 8°.

Gallardo A. — Observaciones sobre la metamorfosis de *Morpho Catenarius* (Perry) en los alrededores de Buenos Aires. (publ. en los « Anales de la Soc. Cientifica Argentiva», tomo LXIII, pag. 52 y sig.). Buenos Aires, 1907. 8°.

Giordano F. — L'Insegnamento della meccanica agraria. La quistione ed i suoi precedenti in Italia e all'estero. Disegno di massima e ordinamento di una scuola italiana. (Pubbl. della Feder. ital. dei Consorzi agrari). Piacenza 1907. 4°.

Godeaux L. — Sur una transformation argésienne dans l'espace. (Bull. de l'Ac. roy. de Belgique. Classe des sciences, n. 4).

Godeaux L. — Sur une transformation des droites dans l'espace en surfaces du quatrième ordre. (Bull. de l'Acad. roy. de Belgique. Classe de sciences, n. 1). Bruxelles, 1907. 8°.

Godeaux L. — Sur une correspondance entre les droites d'une congruence linéaire et les points d'une surface du neuvième ordre. Ms.

Godeaux L. — Sur quelques complexes particuliers. (Bull. de l'Acad. roy. de Belgique. Classe des sciences, n. 1). Bruxelles, 1906. 8°.

Grocco G. A. — La dinamica degli areostati dirigibili. Ricerche teoriche e sperimentali. (Estr. dal Boll. della Soc. Aeron. Ital., fasc. 4 e 5, 1907). Roma, 1907. 4°.

Haardt v. Hartenythurn V. — Die Tätigkeit des K. u. K. Militärgeographischen Institutes in den letzten 25 Jahren (1881 bis Ende 1905). Wien, 1907. 8°.

Hoëgh (K. v.) — Ueber Materie, Masse, Trägheit, Gravitation und über die Möglichkeit einer mechanischen Erklärung der Naturvorgänge. Leipzig, 1907. 8°.

Katalog ofver K. Vetenskaps — Societatens utställning af Linné-porträtt. Upsala, 1907. 16°.

Largaiolli V. — Una nuova varietà dell'*Atax*, *Atax intermedius* Koen. var. *Lavorensis* mihi. V. Contributo. (Estr. dolla Rivista mens. di pesca. Anno VIII, n^{i}. 11, 12). Milano, 1907. 8°.

Largaiolli V. — Ricerche biolimnologiche sui Laghi Trentini. Il Lago di Tovel. Padova, 1907. 8°.

Largaiolli V. — Ricerche biolimnologiche sui Laghi Trentini. (Estr. dalla rivista « Tridentum » fasc. IX, X, 1906). Trento, 1907. 8°.

Largaiolli V. — La varietà oculata del *Glenodinium pulvisculus* (Ehr.) Stein. (Estr. dalla *Nuova Notarizia*, Serie XVIII, Luglio 1907). 1907. s. l. 8°.

Lebon E. — Sur une disposition des caractéristiques et indicateurs relatifs à la base 510510 d'une table de facteurs premiers de nombres inférieurs à 9.699.690. (Bull. de la Soc. Philomatique de Paris. 9^{ième} Série. Tome VIII, n. 6). Paris, 1906. 8°.

Lebon E. — Tavola degli elementi relativi alla base 30030 per la rapida ricerca dei fattori primi compresi fra 30030 e 510510. (Estr. dal « Pitagora » anno XIII, n. 6,7). Palermo, 1907. 8°.

Lebon E. — Table d'éléments relatifs à la base 30030 pour la recherche rapide des facteurs premiers des grands nombres. (Estr. de Enseignement Math. XI année, n. 3). Paris, 1907. 8°.

Lebon E. — Sur la construction d'une table de caractéristiques relatives à la base 30030 des facteurs premiers d'un nombre inférieur à 901,800,900. (Compt. rend. du Congrès des Sociétés Sav. en 1906. Sciences). Paris, 1907. 8°.

Lebon E. — Théorèmes, calculs et remarques relatifs à la recherche des facteurs premiers d'un nombre. Mémoire complémentaire. (Estr. desCompt. rendus de l'Ass. Franç. pour l'Avane des Sciences. Congrès de Lyon 1906. Paris, 1906. 8°.

Lebon E. — Table de caractéristiques relatives a la base 2310 des facteurs premiers d'un nombre inférieur a 30030. Paris, 1906). 8°.

Linnaei Caroli. — Systema Naturae. Ed. I. MDCCXXXV. A. R. Academia Scientiarum Suecica denuo edita. Ulmiae 1907, 4°.

Linné (C. von). — A letter to Professor Pietro Arduino at Padua, with an introduction by Dr. G. B. De Toni. Contributed to the Anniversary Meeting of the Linnean Society of London, 24th May 1907. s. l. et a. 4°.

(Linné Carl von). — Betydelse säsom naturfarskare och läkare. Skildringar utgifna af K. Svenska Vetenskapsakademien. I. Anledning af tvåhundraårsdagen af Linnés födelse. Upsala, 1907, 8°.

Linné C. v. — Skrifter af.... utgifna af K. Svenska Vetenskapsakademien. I. Flora lapponica. II. Oeconomia Naturae... III. Classes plantarum. Upsala, 1906. 8°.

Lombardi L. — Lezioni di elettrotecnica. Vol. 1° e 2°. Napoli, 1907. 8°.

Lorenzoni G. e Ciscato G. — Differenza di longitudine fra gli Osservatorî di Padova e di Bologna determinata nel 1907. (R. Comm. Geodet. Ital.). Padova, 1907. 4°.

Martel E. A. — La Spéléologie au Congrès des Societés savantes (1901-1904). Le Gauffre. Tunnel d'Oupliz. Tsike et la Caverne da Matsesta. (Mém. de la Soc. de Spéléologie *Spelunca* n. 37). Rennes, s. a. 8°.

Mastroianni E. Oreste. — Ricerche storiche (sul R. Istituto d'incoraggiamento di Napoli 1806-1906) pubblicate per deliberazione del R. Istituto in occasione del primo centenario. Napoli, 1907. 4°.

Massini G. — Edoardo Maragliano nella vita e nella scienza. Genova, 1906. 8°.

Miklós J. — Studien über die Wechseefiebers der Parasiten. (M. Tudom. Akadémia). Budapest, 1906. 8°.

Missions scientifiques pour la mesure d'un arc de Méridien au Spitzberg, entreprises en 1899-1901 sous les auspices des Gouvernements Russe et Suédois. Mission Russe, Tome I, Géodésie: Sections III, IV, V. St. Pétersbourg, 1904-1905. 4°.

Nasini R. — La chimica fisica, il suo passato, quello che è e quello che si propone. Prolusione al corso di chimica fisica letto il giorno 21 genn. 1907 nell'Università di Pisa. Padova, 1907. 8°.

Paoli G. — Intorno all'organo del Graber nelle larve di Ditteri Tabanidi. (Estr. dal « Redia ». Vol. IV, fasc. 2°). Firenze, 1907. 8°.

Pascal E. — I nuovi numeri pseudo-tangenziali. (Estr. dai Rend. del Circ. Mat. di Palermo, XXIII, 1907). Palermo, 1907. 8°.

Pascal E. — Una formola sui coefficienti polinominali e su di un determinante ricorrente. (Estr. dal Periodico di Mat. Anno XXII, fasc. VI). Milano, 1907. 8°.

Pennesi G. — I Monti della Luna. Padova, 1907. 8°.

Pflüger E. — Untersuchungen über den Pankreasdiabetes. Verläufige Mittheilungen. (Aus dem physiol. Laboratorium in Bonn... 31 Mai 1907). Bonn, 1907. 8°.

Pflüger E. — Ueber den Einfluss einsei-

tiger Ernährung oder Nahrungsmangels auf den Glykogengehalt des thierischen Körpers. (Aus dem Physiolog. Labor. in Bonn). Bonn, 1907. 8°.

Pflüger E. — Bemerkung zu Rud. Ehrmann's Extirpationen des Duodenums. (Aus dem Physiol. Labor. in Bonn). Bonn, 1907. 8°.

Pflüger E. — Ueber die Natur der Kräfte, durch welche das Duodenum den Kohlehydratstoffwechsel beeinflusst. (Physiol. Labor. in Bonn). Bonn, 1907. 8°.

Pirazzoli R. e Masini A. — Osservazioni meteorologiche dell'annata 1905. Memoria presentata alla R. Acc. delle Sc. dell'Ist. di Bologna, 29 aprile 1906, dal Direttore dell'Osserv. M. Rajna. (Osserv. della R. Univ.). Bologna, 1906. 8°.

Pizzetti P. — Höbere Geodäsie. (Sonderabd. aus Encykl, d. math. Wissensch. VI, 1, H. 2, Leipzig). Leipzig, 1905. 8°.

Porro de Somenzi F. — Comunicaciones elevadas à la Universidad, con motivo del viaje hecho á Europa. Diciembre 1906. (Uuiversidad nacional de La Plata. Observatorio astronomico). La Plata, 1907. 4°.

Porro de Somenzi F. — Efemerides del Sol y de la Luna para 1907. (Univ. Nacional de la Plata. Observ. astron.) La Plata, 1907. 8°.

Rajna M. — Sopra le dimostrazioni della formula del Cagnoli relativa alla durata minima del crepuscolo. Nota presentata alla R. Accad. delle Sc. dell'Istit. di Bologna, 9 dic. 1906. Bologna, 1907. 4°.

Rajna M. — Esame di una livella difettosa e metodo per correggerne le indicazioni. Nota presentata alla R. Acc. delle Sc. dell'Ist. di Bologna, 29 aprile 1906. Bologna, 1906. 4°.

Report of the solar Eclipse Expedition to Palma, Majorca, August 30, 1905. (Solar Physics Committee). London, 1907. 4°.

Ribaga C. — Una peculiare alterazione delle foglie del gelso dovuta ad un omottero. (Estr. dal « Redia » vol. IV, fasc. 2). Firenze, 1907. 8°.

Salmoiraghi F. — Sull'origine padana della sabbia di Sansego nel Quarnero. (Rend. del R. Ist. Lomb. di Sc. e Lett. S. II, vol. XL, 1907). Milano, 1907. 8°.

Scalia S. — Il Postpliocene dell'Etna. (Atti dell'Acc. Gioenia di Sc. nat. in Catania. Serie 4ª, Vol. XX). Catania, 1907. 8°.

Schiaparelli G. — Come si possa giustificare l'uso della media aritmetica nel calcolo dei risultati d'osservazione. (Rend. del R. Ist. Lomb. di sc. e lett. S. II, vol. XL, 1907). Milano, 1907. 8°.

See T. J. J. — On the Temperature, secular cooling and contraction of the Earth, and on the Theory of Earthquakes held the de Ancients. (Estr. dai Proc. Amer. Phis. Society. Vol. XLV, 1907). s. l. 1907. 8°.

Silvestri F. — La tignola dell'olivo. Contrib. alla conoscenza degl'insetti dannosi all'olivo. (Laboratorio di Entomologia agraria. R. Scuola Sup. d'Agric. in Portici). Portici, 1907. 8°.

Silvestri F. — A proposito dei parassiti della mosca delle olive. (Estr. dal « Coltivatore » n. 23-24). Casale, 1907. 8°.

Sondages aériens par cerfs-volants en 1902 et 1903 et par ballons en 1901, 1902 et 1903, exécutés à Pavlovsk et à St Pétersbourg. Fasc. II. (Observ. Constantin. Étude de l'atmosphère). St. Pétersbourg, 1906. 4°.

Swedenborg E. — Opera quaedam aut inedita aut obsoleta de rebus naturalibus, nunc edita sub auspiciis R. Academiae scientiarum suecicae. I. Geologica et Epistolae. Holmiae, 1907. 8°.

Testi A. — Aneurisma dell'aorta toracica discendente. (Estr. dal periodico « Il Morgagni » n. 7, 1907). Milano, 1907. 8°.

Testi A. — Febbre setticemica ricorrente. (Rivista Critica di Clinica Medica.

Anno VIII, n. 35 e 36, 1907). Firenze, 1907. 8°.

Toni (G. B. de). — Spigolature Aldrovandiane. (Atti del Cong. dei Naturalisti Ital. Milano, 15-19 sett. 1906). Milano, 1907. 8°.

Toni (G. B. de). — Intorno al *Ceramium Pallens* Zanard. ed alla variabilità degli Sporangii nelle Ceramiacee (Estr. dalle Mem. della R. Accad. di Sc. Lett. ed Arti in Modena, serie III, vol, VIII). Modena, 1907. 4°.

Torrese R. — Nuovi rimedii organici ed inorganici di nome convenzionale. Torino, 1907. 8°.

E. M.